Postverlagsort Dresden

BAND 101 DEZEMBER 1942 HEFT 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft.** Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**
Institut für Kolloidforschung, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

In diesem Heft wird der Abdruck der für den

Band 100 der Kolloid-Zeitschrift

besonders zur Verfügung gestellten Arbeiten abgeschlossen.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift“ werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Ostwald, Wo., Zur Theorie der Genese von Fasern, I, II.

Schmidt, R. W., Oxydation von Metallpulvern bei übermikroskopischen Untersuchungen.

Hobohm, K. O., und G. Pyl, Über den Zusammenhang zur Sekundärstruktur eines Aluminiumhydroxydes und Immunisierungsvermögen eines daran adsorbierten Antigens.

Kainer, F., Neuere Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven Kontakten usw.

Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Continua, VI und VII. Viskosität und chemische Konstitution mikromolekularer und makromolekularer Systeme.

Kautsky, Hans, Permutoide.

Teige, K., Zur Theorie der Oberflächenspannung

Liesegang, Raphael Ed., Fließeigenschaften von Gelatine.

Laatsch, W., Die Adsorption der Phosphorsäure im Boden.

Laguarta, Galvez E., Praxis der Bestimmung von Teilchenzahlen nach der Fluktuationsmethode.

Eilers, W., Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit in konzentrierten Lösungen, VII.

Wiegel, E., Über die kristallisierte Ausscheidung von Stärke aus Lösungsmittelgemischen.

Kolarow, N., Typisches Gelwasser in reinen Salzkristallen.

Chwala, A., Emulsionen zur porös-wasserabweisenden Imprägnierung und ihre Wertbeurteilung.

Lietz, G., Über einige Versuche zur Desaggregierung und Hydrolyse technischer Leimpräparate.

Herrmann, W., Über die Oxydschichtbildung auf Aluminium, insbesondere auf Anoden von Elektrolytkondensatoren.

Hermans, P. H., J. de Booys und Chr. J. Maan, Über die Gestalt und die Beweglichkeit des Moleküls der Zellulose.

Wannow, H. A., Über die Abhängigkeit der Viskosität von Nitrozelluloselösungen vom Veresterungsgrad.

Zamboni, P., Über Strukturviskosität des Mucins usw.

Engelhardt, W. v., Zur Theorie der Thixotropie.

Fromm, H., Zähigung, Molekülgestalt und Solvatation.

Ardenne, M. v., und D. Beischer, Zur elektronenmikroskopischen Abbildung feiner Reaktionsschichten auf Metalloxydrauchkristallen.

Überreiter, K., Über das thermische Verhalten mikro- und makromolekularer Stoffe und seine Abwandlungen.

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Beihefte“ werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Troelstra, S. A., und H. R. Kruyt, Extinktiometrische Untersuchung der Koagulation.

Overbeek, J. Th. G., Theorie der Elektrophorese. Der Relaxations-Effekt.

Erbring, H., S. Broese und H. Bauer, Rheologische Untersuchungen konzentrierter Suspensionen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung bei der Papierveredlung.

Kruyt, H. R., und S. A. Troelstra, Umladungserscheinungen.

Kruyt, H. R., und M. A. M. Klompé, Solkonzentration und Flockung beim AgJ-Sol.

Hamdi, H., Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus. Dispersoidchemische Beobachtungen an Graphitoxyd.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatl. Jedes Heft ist etwa 6–8 Bogen stark: ca. 25 Bogen = ca. 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

101. Band Dezember 1942 Heft 3

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Zusammenhänge von Gestalt und Eigenschaften kolloider Gemenge.

Von Peter A. Thiessen (Berlin-Dahlem) *).

(Eingegangen am 15. September 1942)

Die Eigenschaften kolloider Systeme hängen neben den rein von ihrer stofflichen Natur ausgehenden Einflüssen sehr wesentlich ab von der Gestalt[1]) ihrer Teilchen, d. h. von ihrer Größe, Form und Raumerfüllung. Gilt dies bereits für Systeme mit einem einzigen Bestandteil, so verstärkt sich der Einfluß der Gestalt noch erheblich bei kolloiden Gemengen. Denn bei diesen tritt als zusätzlich bestimmender Parameter die Art der wechselseitigen Zuordnung der Bestandteile auf, die sehr vielseitiger Wandlungen fähig ist.

Beispiele dafür bieten die Farben des Cassius-Goldpurpurs[2]) oder der Schutzkolloid-Metallkolloid-Gemenge, wie sie bei den Goldsol-Reaktionen[3]) von Körperflüssigkeiten (z. B. vom Liquor cerebrospinalis) auftreten[4]). In beiden Fällen wurden mit gewichtigen Gründen die makroskopisch beobachteten Erscheinungen auf die submikroskopische Gestalt der Gemengeteilchen zurückgeführt. Diese wird auch als eine wesentliche Grundlage für die Wirkungen lyophober Kolloide angesehen, die durch Schutzkolloide stabilisiert sind und die in den weitaus meisten Fällen ebenfalls als kolloide Gemenge gelten müssen[5]).

Cassius-Goldpurpur.

Der Cassius-Goldpurpur[6]) entsteht durch äußerlich mannigfache Wechselwirkungen von Gold- und Zinnsalzen oder von kolloidem Gold und Zinnsäuren als ein Körper, dessen Farben zwischen Rot und Blau in allen Übergängen liegen können. Das Verhältnis von Gold und Zinn schwankt in weiten Grenzen; ein klarer Zusammenhang zwischen Farbton und Zusammensetzung besteht nicht.

Schon frühzeitig wurde daher der Cassius-Purpur als Gemenge von feinzerteiltem elementarem Golde mit Zinnsäure angesprochen. Die Entscheidung schien völlig erbracht, als es Zsigmondy in einer klassischen, für die gesamte Kolloidforschung überaus folgenreichen Arbeit gelang, den Goldpurpur durch Synthese von kolloidem Golde und kolloider Zinnsäure darzustellen[7]). Durch Variation der angewandten Goldsole und Zinnsäuren sowie der Mengenverhältnisse der Bestandteile konnten die verschiedenen Farbtöne der klassischen Gold-Purpur-Präparate dargestellt werden; auch die verschiedenartige Zerteilbarkeit in Alkalien war in weiten Grenzen willkürlich erzielbar. Zsigmondy begründete überzeugend, wie sich diese Eigenschaften der synthetischen Präparate in der Hauptsache auf das Verhalten der Bestandteile sowie auf deren wechselseitige Anordnung zurückführen ließen[8]). Im besonderen deutete er, wie sich die Peptisierbarkeit des Goldpurpurs aus den Eigenschaften der angewandten Zinnsäure ergibt, und wie die verschiedenen Farbtöne auf die Größe, Form und Raumerfüllung der Goldteilchen sowie auf deren Packungsdichte im Purpur zurückzuführen sind. Rote Farbtöne sollten danach entstehen, wenn zur Synthese rote Goldsole verwendet wurden (d. h. Präparate mit nahezu kugeligen bzw. würfeligen Teilchen bis hinauf zu etwa 50 mμ Durchmesser). Als weitere Voraussetzung für rote Farbtöne sollte gelten, daß diese Teilchen im Purpur nicht zu dicht gepackt werden. Blaue Purpure sollten aus blauen Goldsolen entstehen, d. h. aus Präparaten mit großen Teilchen (> 50 mμ Durchmesser), mit nichtkugeligen, z. B. blättchenförmigen Partikeln oder mit schwammartig aufgebauten Submikronen („Sekundärteilchen"). Blaue Goldpurpure sollten auch entstehen, wenn beim Mischen von kolloider Zinnsäure mit hochroten Goldsolen die Mengenverhältnisse so ge-

*) *P. A. Thiessen veröffentlichte bereits 1925 im Zsigmondy-Jubiläumsband der Kolloid-Zeitschrift einen Beitrag: „Über die Bestimmung kleiner Quellungsbeträge". — Schriftleitung.*

[1]) Die Bezeichnung „Gestalt" wird hier nicht als gleichbedeutend mit dem Ausdruck „Form" der Partikeln benützt. Unter der „Gestalt" wird hier vielmehr die Gesamterscheinung betrachtet, in der das Ganze mehr ist, als die Summe seiner Teile.

[2]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Auflage, 2, 131 (Leipzig 1925).

[3]) Lange, Z. Chemotherapie 1, 44 (1913).

[4]) E. Joël, „Das kolloide Gold" in Biologie und Medizin (Leipzig 1925), Abschnitt III.

[5]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie I, 5. Auflage (Leipzig 1925), Kap. 80.

[6]) R. Zsigmondy-Thiessen, Das kolloide Gold (Leipzig 1925), Kap. 2 und 36.

[7]) R. Zsigmondy, Liebigs Ann. Chem. 301, 365 (1898).

[8]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Auflage (Leipzig 1925), Kap. 181.

wählt werden, daß die an sich kleinen, nahezu kugeligen und massiv erfüllten Goldpartikeln im fertigen Purpur dicht aufeinander gepackt liegen[9]).

Diese Vorstellung blieb indes nicht unbestritten. Weiterhin wurde gegen die Auffassung des Cassius-Goldpurpurs als kolloides Gemenge geltend gemacht, daß das Gold in diesem Körper häufig durch Königswasser nicht angegriffen wird. Tatsächlich läßt sich aus den synthetischen Purpuren das Gold durch Königs- oder Chlorwasser ohne Schwierigkeit herauslösen, während der gleiche Angriff auf das Gold des „klassischen" Purpurs entweder erfolglos bleibt oder nur sehr verzögert erfolgt. Daraus ließen sich Bedenken gegen die Beweiskraft der Synthese für den Aufbau des klassischen Goldpurpurs herleiten. Sollten die Eigenschaften des Purpurs aus seiner submikroskopischen Gestalt ableitbar sein, so sollte die Entscheidung durch das Übermikroskop eindeutig zu erbringen sein.

Untersucht wurden Präparate von synthetischen Goldpurpuren und von „klassischem" Goldpurpur[10]). Die synthetischen Purpure wurden durch Mischen von feinteiligem Zinnsäurehydrosol[11]) mit Goldhydrosolen abgestufter und definierter Teilchengröße[12]) gewonnen. Zur Untersuchung wurde das Übermikroskop nach v. Borries und Ruska (Siemens u. Halske A. G.) angewendet. Die Vorbereitung der Präparate erfolgte in der üblichen Weise[13]). Die Blenden aus Platin-Iridium trugen genau zylindrische Bohrungen von 0,06 + 0,07 mm Durchmesser[14]). Als Objektträger wurden Kollodiumhäutchen benutzt. In der Regel wurde das Hydrosol auf den über die Objektträgerblende gespannten Film gebracht und eintrocknen lassen. In einer Reihe von Fällen wurde dagegen das Objektträgerhäutchen unmittelbar auf der Oberfläche des Hydrosols erzeugt, dessen Teilchen untersucht werden sollten. Der Film belädt sich dabei mit Partikeln des Hydrosols, die in die Grenzfläche vorstoßen und am Häutchen haften bleiben (Präparat mit „hängender Substanz").

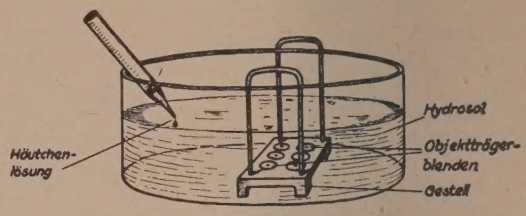


Fig. 1. Verfahren zur Herstellung von Präparaten mit „hängender Substanz"

Bei dieser Art der Herrichtung wurden die im Rahmen untergebrachten Objektträger mit dem Hydrosol überschichtet und die benötigte Menge der Filmlösung auf dessen Oberfläche gegeben (vgl. Fig. 1). Nach dem Spreiten und Eintrocknen des Films wird der Rahmen aus der Flüssigkeit gehoben; dabei spannt sich der Film über die Blenden. Die Erzeugung des Objektträger-Filmes ist auf Hydrosolen nicht immer möglich; zuweilen spreitet die Häutchenlösung nicht oder nur unzureichend auf der Oberfläche des Hydrosols[15]) (zu starke Besetzung der Grenzfläche durch oberflächenaktive Bestandteile des Hydrosols). Für die Anwendung dieses Verfahrens ist zu berücksichtigen, daß sich auf den Objektträger-Filmen bevorzugt die stark grenzflächenaktiven Bestandteile niederschlagen. Bei den Goldpurpuren ergeben beide Verfahren grundsätzlich gleichartige Ergebnisse. Das Präparierverfahren mit „hängender Substanz" kann Vorteile bieten, wenn mit dem Auftreten ungleich großer Aggregate, z. B. bei beginnender Flockung, gerechnet wird und die im Elektronenmikroskop optisch leicht auflösbaren feineren Partikeln des Systemes für die Untersuchung ausgewählt werden sollen.

Die Fig. 2—6 zeigen die Ergebnisse der übermikroskopischen Untersuchung von Goldpurpur-Präparaten. Fig. 1 ist typisch für einen Goldpurpur, der reine dunkelrote Hydrosole und tiefrote Hydrogele ergibt. Er erweist sich einwandfrei als kolloides Gemenge, dessen Bestandteile in unveränderter Form nebeneinander bestehen. Es ist daher ohne weiteres begreiflich, daß sich viele Eigenschaften des Purpurs als Summe der Eigenschaften der Gemengebestandteile ergeben. Andere Eigenschaften, wie z. B. die Farbe, sind aber darüber hinaus nur aus der gesamten Gestalt der Purpurpartikeln zu deuten.

Die Fig. 3—5 zeigen sehr klar die Zusammenhänge zwischen der Packungsdichte der Teil-

[9]) Vgl. Zsigmondy-Thiessen, Das kolloide Gold (Leipzig 1925), Kap. 24, 128—130.

[10]) Zsigmondy-Thiessen, Das kolloide Gold (Leipzig 1925), 211.

[11]) Vgl. R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl. (Leipzig 1925), Kap. II, 99.

[12]) Zsigmondy-Thiessen, Das kolloide Gold (Leipzig 1925), Kap. 13, 64; vgl. auch W. Koch, Z. Elektrochem. 47, 717 (1941).

[13]) Vgl. H. Ruska, Das Übermikroskop als Forschungsmittel (Berlin 1941), 88.

[14]) Die Anfertigung zahlreicher Sätze von Objektträgern erfolgte in den Werkstätten des Instituts.

[15]) Gelegentlich wird in solchen Fällen die Spreitung gefördert, wenn vor dem Aufbringen der Häutchenlösung ein Tropfen reines Chloroform auf die Oberfläche des Hydrosols gebracht wird.

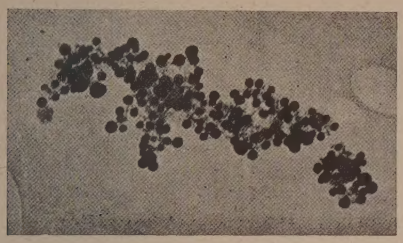


Fig. 2. Synthetischer Cassius-Goldpurpur (rein rotes Hydrosol, dunkelrotes Hydrogel) el. opt. 1:40000; 1:2 Nach-Vergrößerung.

Fig. 3. Synthetischer Cassius-Goldpurpur (rein rotes Hydrosol, hellrotes Hydrogel) el. opt. 1:40000.

Fig. 4. Synthetischer Cassius-Goldpurpur (purpurrotes Hydrosol, rotviolettes Hydrogel) el. opt. 1:40000.

Fig. 5. Synthetischer Cassius-Goldpurpur (violettes Hydrosol, blauviolettes Hydrogel) el. opt. 1:40000.

Fig. 6. „Klassischer" Cassius-Goldpurpur, el. opt. 1:40000.

chen und der Farbe. Das verwendete Goldhydrosol (hergestellt nach einem Keimverfahren durch Reduktion mit Hydroxylamin)[16]) war rein rot. Die Farbänderung der Purpurpräparate erfolgte präparativ lediglich durch Änderung des Mischungsverhältnisses von Gold und Zinnsäurehydrosol. Relative Vermehrung des Anteiles an Goldhydrosol ergab zunehmende Blaustichigkeit der Purpurpräparate. Die Verfärbung beruht hier lediglich auf der Änderung der Packungsdichte der Goldteilchen.

[16]) Vgl. Zsigmondy-Thiessen, Das kolloide Gold (Leipzig 1925), Kap. 13.

Das übermikroskopische Bild eines „klassischen" Goldpurpurs[17]) (hergestellt durch Reduktion von Goldchlorid mit Zinnchlorür) beweist, daß der klassische Goldpurpur dem synthetischen im Aufbau grundsätzlich durchaus entspricht. Auch er erweist sich einwandfrei als kolloides Gemenge. Von den synthetischen Präparaten unterscheidet er sich durch den ungleichförmigen Zerteilungsgrad des kolloiden Goldes und durch die stärkere wechselseitige Vermischung der Bestandteile. Der größte Teil des kolloiden Goldes liegt in Form sehr feiner Partikeln vor; diese sollten für sich allein Anlaß zu einer roten Farbe geben[18]). Der im Bilde leicht erkennbare Anteil an groben Teilchen (>50 mμ), die für sich allein blaue Färbung ergeben[18]) würden, führt zu dem schwach blaustichigen, „purpurnen" Rot,

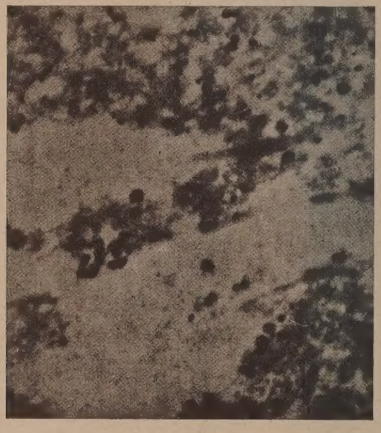


Fig. 7. Synthetischer Zinnsäure-Silber-Purpur (gelb), el. opt. 1:40000.

Fig. 8. Synthetischer Zirkonoxyd-Goldpurpur (rot), el. opt. 1:40000.

[17]) R. Zsigmondy, Liebigs Ann. Chem. **301**, 365 (1898).

[18]) Vgl. Zsigmondy-Thiessen, Das kolloide Gold (Leipzig 1925), Kap. 120.

das der „klassische" Cassius-Goldpurpur zumeist zeigt. Aus der Fig. 6 ist weiter zu ersehen, daß ein Teil des kolloiden Goldes von Zinnsäure dicht eingeschlossen ist. Daraus erklärt sich zwanglos, daß aus dem klassischen Purpur das Gold durch Königswasser nicht immer völlig herausgelöst werden kann.

Purpurartige Körper entstehen auch durch Wechselwirkung anderer kolloider Metalle (z. B. von kolloidem Silber) mit anderen kolloiden Substraten (z. B. Zirkonoxyd, Thoriumoxyd, Tonerde). Die übermikroskopischen Befunde der Fig. 7 (synthetischer Zinnsäure-Silberpurpur) und Fig. 8 (synthetischer Zirkonoxyd-Goldpurpur) zeigen die gleichen Baupläne wie der Goldpurpur.

Die durch Zsigmondys Synthese begründete Auffassung des Cassius-Goldpurpurs als kolloides Gemenge ist durch den übermikroskopischen Befund nunmehr endgültig bewiesen. Ebenso ist dadurch endgültig entschieden, daß und weshalb wesentlich über die bloße Summierung der Wirkungen von Bestandteilen hinausgehende Eigenschaften (Farben, Löslichkeit) solcher kolloider Gemenge sich auf die Gestalt ihrer Submikronen gründen.

Die Ammoniak-Probe des kolloiden Goldes.

Goldhydrosole, die unreduzierte Goldverbindungen enthalten, ergeben beim Überschichten mit Ammoniak einen blauen Ring und schließlich Koagulation[19]). Die Probe ist sehr empfindlich und zeigt bereits Spuren von beigemengten Goldverbindungen an.

Bei der Reaktion bildet sich aus Goldoxyd oder anderen Goldverbindungen und Ammoniak Knallgold; dieses ist selbst kolloid gelöst und vereinigt sich mit den Goldteilchen zu einem purpurartigen Körper, der infolge dichter Packung der Goldpartikeln blau ist. Die Synthese aus kolloidem Knallgold und Goldhydrosolen gelang in der gleichen Weise wie beim Goldpurpur. Der angegebene Mechanismus der Ammoniak-Probe wurde später bestritten[20]). Zur Entscheidung wurde die übermikroskopische Untersuchung eines durch Ammoniak verfärbten Goldhydrosols durchgeführt. Die Proben wurden aus der blauen Ringzone bei der Ammoniak-Reaktion eines infolge unzureichenden Erhitzens nicht völlig ausreduzierten Formolgoldhydrosoles[21]) entnommen und

[19]) P. A. Thiessen, Z. anorg. allg. Chem. **134**, 357 (1924); Zsigmondy-Thiessen, Das kolloide Gold (Leipzig 1925), 166.

[20]) Wo. Pauli, Kolloid-Z. **58**, 36 (1932).

[21]) Zsigmondy-Thiessen, Das kolloide Gold (Leipzig 1925), Kap. 5.

Fig. 9. Aggregat aus Knallgold und Gold; Produkt der „Ammoniakprobe" an kolloidem Golde (Formol-Gold), el. opt. 1:40000.

ergaben Befunde, wie sie in Fig. 9 dargestellt sind. Einem räumlichen Netzwerk von kolloidem Knallgold mit spindelförmigen Partikeln sind Goldteilchen in dichter Packung eingelagert[22]). Damit ist der Beweis erbracht, daß der Mechanismus der Ammoniak-Reaktion von Goldsolen auf der Entstehung purpurartiger kolloider Gemenge mit dichtgepackten Goldteilchen beruht. Die Erscheinung ähnelt in mancher Beziehung den Gebilden, die sich bei der Wechselwirkung von Goldhydrosolen und Tabakmosaik-Virus ergeben[23]).

Anlagerung kolloiden Goldes an suspendierte Teilchen.

Beim Schütteln von Goldhydrosolen mit feinverteilten absetzenden Niederschlägen von Kalziumkarbonat, Strontiumsulfat, Bariumsulfat, Tonerde werden die Goldteilchen von den Niederschlägen adsorbiert[24]). Die Farbe der Sedimente variiert je nach den Mischungsverhältnissen und der Vorbehandlung der Adsorbentien zwischen rot und blau.

Zur übermikroskopischen Untersuchung wurde ein besonders feinzerteiltes Bariumsulfat hergestellt (eine gesättigte Lösung von $BaCl_2$ wird mit Alkohol versetzt und mit 3—4 n H_2SO_4, ebenfalls mit Alkohol gemischt, kalt gefällt und elektrolytfrei gewaschen; Kontrolle durch elektrisches Leitvermögen).

Das suspendierte Bariumsulfat wurde durch Sedimentieren zunächst von den gröberen Anteilen befreit. Die überstehende, langsam absetzende Suspension wurde mit Goldhydrosol in verschiedenen Mengen geschüttelt. Nach dem Absitzen wurde der gefärbte Niederschlag durch Dekantieren gewaschen[25]), dann wieder suspendiert und Proben des feinsten, am langsamsten absetzenden Anteiles auf den Objektträger gebracht. Die Fig. 10 zeigt einen für eine solche Fällung charakteristischen Befund. Kanten und Flächen des Bariumsulfats sind dicht besetzt; die Teilchen des Niederschlages erweisen sich als dünne Blättchen, da trotz der hohen Massendichte des Bariumsulfates die Goldteilchen auf den Flächen zu erkennen sind. Außerhalb des Adsorptionsgebietes liegen keine Goldteilchen oder Koagulate von diesen vor.

Enthielt das Bariumsulfat beim Vereinigen mit dem Goldhydrosol noch Elektrolyte, so ergeben sich Erscheinungen, wie sie in Fig. 11 dargestellt sind. Die Partikeln des Bariumsulfates sind nur zum geringen Teil mit Goldteilchen besetzt. Ein großer Teil des Goldes ist zu kettenförmig geknäuelten Gebilden koaguliert und liegt außerhalb des Adsorptionsbereiches. Die Ursache besteht offenbar darin, daß während der für die Adsorption benötigten Zeit das Hydrosol bereits koaguliert. Ist das Adsorbens in verhältnismäßig großer Menge vorhanden, so reichen die von der Koagulation noch nicht erfaßten Goldteilchen nicht aus, um alle an sich möglichen Plätze auf den Bariumsulfat-Plättchen zu besetzen.

Bei genügend großem Überschuß von Gold finden auch bei Anwesenheit von Elektrolyt und fortschreitender Koagulation noch eine genügend große Zahl freier Goldteilchen den Weg zu den aktiven Stellen des Adsorbens. Es ergibt sich dabei die in Fig. 12 dargestellte Erscheinung. Die Bariumsulfatblättchen sind dicht besetzt; daneben findet sich reichlich in kettenartigen Knäueln koaguliertes Gold.

Die Befunde entsprechen in mancher Beziehung den übermikroskopischen Beobachtungen bei der Wechselwirkung von Goldhydrosolen und Tabakmosaikvirus[26]). Sie bilden ein einfaches

[22]) Die submikroskopischen, außerordentlich feinen Spindeln (10—30 mμ dick) des Knallgoldes erinnern sehr an die „Somatoide" von Kohlschütter, Helv. chim. acta **22**, 277 (1939).

[23]) G. A. Kausche und H. Ruska, Kolloid-Z. **89**, 21 (1939).

[24]) Vgl. P. A. Thiessen, Wechselseitige Adsorption von Kolloiden, Z. Elektrochem. (im Erscheinen).

[25]) Dies ist vor allem notwendig, wenn auf dem Niederschlag noch überschüssiges Goldhydrosol steht. Dieses würde auf der Objektträgerfolie beim Eintrocknen infolge der steigenden Elektrolytkonzentration koagulieren und als Bestandteile des Bildes Koagulationsaggregate ergeben, die im ursprünglichen Präparat nicht vorhanden sind. Dieser Umstand muß bei der Übermikroskopie von Goldsolreaktionen stets berücksichtigt werden.

[26]) Vgl. G. A. Kausche und H. Ruska, Kolloid-Z. **89**, 21 (1939).

Fig. 10. Feinstzerteiltes Bariumsulfat (elektrolytfrei) mit kolloidem Golde; Flächen und Kanten der blättchenförmigen Bariumsulfatteilchen sind dicht besetzt; keine Koagulation außerhalb des Adsorptionsgebildes.

Fig. 11. Feinstzerteiltes Bariumsulfat (nicht völlig elektrolytfrei) mit kolloidem Golde; Adsorbens nur teilweise besetzt, daneben Koagulate von Goldteilchen.

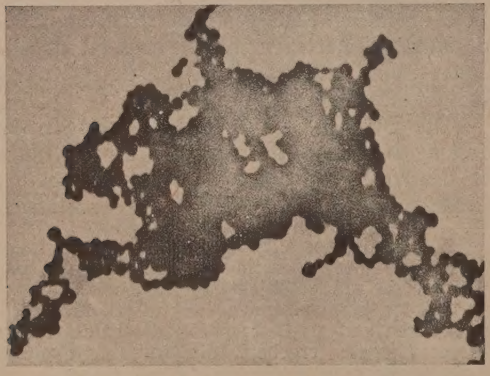


Fig. 12. Feinstzerteiltes Bariumsulfat (nicht völlig elektrolytfrei) mit kolloidem Golde; großer Überschuß an Goldhydrosol; Adsorbens dicht besetzt, daneben reichlich Koagulate von Goldteilchen.

und übersichtliches anorganisches Gegenstück zu den biologischen Goldsolreaktionen, die allerdings wohl wesentlich verwickelter sind[27]).

Schutzwirkung.

Die Schutzwirkung lyophiler auf lyophobe Kolloide, wie sie sich besonders eindrucksvoll etwa in der Wirkung von Eiweißkörpern, Kohlenhydraten oder Seifen auf kolloides Gold äußert, kann auf verschiedene Weise zustande kommen[28]). Im ersten Falle lagern sich kleine Teilchen von kolloidem Golde an größere Partikeln des Schutzkolloides. Sie besetzen dessen Oberfläche und behalten bei geeigneten Mengenverhältnissen so große Abstände, daß Annäherung der Teilchen, Verfärbung und Koagulation vermieden wird. Diese Art von Schutzwirkung könnte man als „Haftschutz" bezeichnen. Im zweiten Falle werden die Goldteilchen von feineren Teilchen des Schutzkolloides besetzt, die als Hüllen eine zu starke Annäherung der Teilchen und damit Verfärbung und Koagulation verhindern. Diese Art von Schutzwirkung könnte man als „Umhüllungsschutz" bezeichnen.

Beide Arten von Schutzwirkung können unter gegebenen Voraussetzungen bei dem gleichen Schutzkolloid auftreten; auch Übergänge zwischen beiden Arten sind möglich.

Für den ersten Fall (Haftschutz) liegen klare und überzeugende übermikroskopische Belege von W. A. Kausche und H. Ruska[29]) vor, die bei der Einwirkung von Goldhydrosolen auf Tabakmosaikvirus erhalten wurden. Zu einem entsprechenden Ergebnis führte die Wechselwirkung von grobem β-Glutin und kolloidem Golde; der übermikroskopische Befund ist in Fig. 13 dargestellt.

Fig. 13. Haftschutzwirkung von grobem β-Glutin auf kolloides Gold.

Die Ergebnisse zeigen, daß sich der Haftschutz in seinem äußeren Mechanismus als Sonderfall der Goldpurpur-Bildung darstellt.

[27]) Vgl. auch R. Zsigmondy und E. Joël, Z. physik. Chem. **113**, 299 (1924).

[28]) Vgl. Zsigmondy-Thiessen, Das kolloide Gold (Leipzig 1925), 185.

[29]) W. A. Kausche und H. Ruska, Kolloid-Z. **89**, 21 (1939), Tafel I, Bild 7 und Tafel II, Bilder 8 und 10; auch H. Ruska in „Das Übermikroskop als Forschungsmittel" (Berlin 1941), 89; ferner M. v. Ardenne und D. Beischer, Angew. Chem. **53**, 104 (1940).

Für die klare Darstellung der Umhüllungsschutzwirkung erschien als Schutzkolloid Seife besonders geeignet, da hier unter geeigneten Voraussetzungen eine genügend feine Zerteilung und vollständige Anlagerung an die Goldteilchen zu erwarten war. Dazu mußte die Seifenlösung in sehr starker Verdünnung angewandt werden. Es war indes zu befürchten und bestätigte sich bei Probeaufnahmen, daß unter diesen Bedingungen die Massendichte des Schutzkolloides nicht genügte, um sich von der Trägerfolie abzuheben. Um die Einwirkung der Elektronenstrahlung auf das Seifenmolekül zu erhöhen, wurde daher Jod in seinem Verband eingebaut[30]) und als Schutzkolloid das α-jodstearinsaure Natrium[31]) in sehr verdünnter Lösung auf ein Goldsol einwirken gelassen. (15 ccm Goldsol + 0,9 ccm α-jodstearinsaures Natrium, 0,02 Proz. stark; Ausschluß von freiem CO_2 erforderlich.)

Der übermikroskopische Befund ist in Fig. 14 dargestellt. Die schützende Hülle ist klar zu erkennen. Sie ist rund 9 mμ (80 Å) dick und entspricht damit zwei Schichten von Doppelmolekülen der Seife[32]).

Fig. 14. Umhüllungsschutzwirkung von α-jodstearinsaurem Natrium (jodierte Seife) auf kolloides Gold. Die Schutzhülle ist etwa 90 Å dick und entspricht zwei Schichten von Doppelmolekülen des fettsauren Salzes. Neben dem dritten Goldteilchen der zusammenhängenden Reihe sind die Reste einer eingetrockneten kolloiden Seifenschaumflocke zu erkennen.

Bei der Wechselwirkung von feinzerteilter Gelatine und Goldhydrosol ergab sich ein Befund, der sich als Übergang von Haftschutz und Umhüllungsschutz darstellt (Fig. 15). Die schützende Hülle ist auch hier nur wenige Molekülschichten dick.

Fig. 15. Übergang zwischen Haftschutz und Umhüllungsschutz bei Einwirkung feiner Gelatine auf Gold.

Die oben dargestellten Befunde zeigen endgültig, daß die früheren Vorstellungen über den Mechanismus der Schutzwirkung grundsätzlich zutreffen. Sie geben darüber hinaus sehr genaue Aufschlüsse über die Anordnungen und Abmessungen der aus Kolloid-Schutzkolloid gebildeten Aggregate und lassen die Hoffnung zu, aus weiteren Erkenntnissen über die Gestalt solcher Gebilde, über ihre stoffliche Natur und ihre energetischen Verhältnisse das Wesen der Schutzwirkung noch gründlicher kennenzulernen und auch die Anwendung dieser biologisch und technisch grundlegend richtigen Erscheinungen zu fördern.

Zusammenfassung.

1. Die übermikroskopische Untersuchung bestätigt endgültig den synthetischen und den klassischen Cassius-Goldpurpur als kolloide Gemenge.

2. Die Eigenschaften der purpurartigen Gemenge (Farbe, Zerteilbarkeit) lassen sich aus der stofflichen Natur und der Gestalt der Submikronen zwanglos ableiten.

3. Die fehlende Löslichkeit des Goldes klassischer Gold-Purpur-Präparate in Königswasser erweist diese nicht als chemische Verbindungen; sie erklärt sich vielmehr zwanglos aus der Gestalt der Submikronen des kolloiden Gemenges.

4. Der Mechanismus der Ammoniak-Reaktion nicht völlig ausreduzierter Goldhydrosole beruht auf der Bildung eines purpurartigen kolloiden Gemenges von Knallgold und kolloidem Golde. Art und Eigenschaften der Fällung ergeben sich aus ihrer übermikroskopisch erschlossenen Gestalt.

5. Die Adsorption von kolloidem Golde an suspendierte Körper wird übermikroskopisch verfolgt. Die dabei erkennbare Wechselwirkung zwischen Adsorption und Elektrolytkoagulation ergibt Beziehungen dieser Vorgänge zu den Mechanismen biologischer Goldsolreaktionen.

[30]) Vgl. P. A. Thiessen, Z. Elektrochem. **46**, 424 (1940) und F. Husemann und H. Ruska, Naturwiss. **28**, 534 (1940).

[31]) Dieses Präparat verdanke ich den Herren Prof. Dr. A. Pongratz und Dr. K. Scholtis, Organisch-chemische Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie.

[32]) Vgl. P. A. Thiessen und R. Spychalski, Z. physik. Chem., Abt. A **156**, 435 (1931).

6. Der Mechanismus der Einwirkung von Schutzkolloiden auf kolloides Gold wird übermikroskopisch erkundet. Der „Haftschutz" entspricht den bereits früher bei der Reaktion Goldsol-Tabakmosaikvirus übermikroskopisch beobachteten Verhältnissen, die an anderen Systemen bestätigt werden. Er stellt sich als Analogie der Goldpurpurbildung dar.

7. Es gelang, den „Umhüllungsschutz" übermikroskopisch abzubilden. Die gefundenen Schutzhüllen sind nur wenige Moleküllagen dick.

8. Die mit den klassischen Methoden der Kolloidforschung früher begründeten Vorstellungen über den Mechanismus der Schutzwirkungen erwiesen sich auch nach der übermikroskopischen Untersuchung in den Grundlagen als richtig.

* * *

Frau A. Marquardt, Frl. K. Kuhr und Frl. H. Schaarwächter, technischen Assistentinnen am Institut, sowie den Herren L. Krog und W. Rosczak, Feinmechaniker in der Röntgenabteilung des Instituts, danke ich für ihre geschickte, gewissenhafte und verständnisvolle Mitarbeit.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel, Schweiz.

Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe.

Von Werner Kuhn und F. Grün (Basel, Schweiz).

(Eingegangen am 22. August 1942)

1. Einleitung.

Wenn wir einen hochelastischen, zunächst isotropen Körper mechanisch beanspruchen, so beobachten wir neben einer Formänderung bekanntlich das Auftreten einer mehr oder weniger starken Doppelbrechung. Das gedehnte Stück weist für Lichtstrahlen, welche parallel bzw. senkrecht zur Dehnungsrichtung schwingen, verschieden große Brechungsindizes n_p und n_s auf.

Für eine Kautschuksorte, deren Elastizitätsmodul $\varepsilon = 10^7$ dyn/cm² betrug, bei welchem also eine Kraft von 10^7 dyn/cm² $= 10$ kg/cm² notwendig war, um eine Längenänderung von 100 Proz. zu erzeugen, war beispielsweise nach Messungen von P. Rossi[1]) bei einem Dehnungsgrad $\gamma = 1$ (100 Proz. Dehnung) ein Unterschied der Brechungsindizes $n_p - n_s = 2 \cdot 10^{-3}$ zu beobachten. Derselbe Autor beobachtete, wie aus Tabelle I ersichtlich ist, bei einem andern Kautschuk, bei welchem der Elastizitätsmodul nur $2{,}3 \cdot 10^6$ dyn/cm² betrug bei 100 Proz. Dehnung, einen Unterschied der Brechungsindizes $n_p - n_s = 5 \cdot 10^{-4}$. Bei gleichem Dehnungsgrade (100 Proz.) wurden also bei diesen beiden Kautschuksorten, die sich durch den Grad der Vulkanisierung unterscheiden, Unterschiede in der entstandenen Doppelbrechung beobachtet, welche sich um einen Faktor 4 voneinander unterscheiden.

Tabelle I. Elastische Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung von verschieden stark vulkanisiertem Kautschuk (nach Angaben von P. Rossi).

Elastizitätsmodul	Dehnungsdoppelbrechung Δn bei $\gamma = \frac{\Delta \mathfrak{L}}{\mathfrak{L}} = 1$	Kraft $\mathfrak{K}$ zur Erzeugung der Dehnung $\gamma = 1$	$\frac{\Delta n}{\mathfrak{K}}$
$\varepsilon = 1 \cdot 10^7$ dyn/cm²	$2 \cdot 10^{-3}$	10 kg/cm² $= 10^7$ dyn/cm²	$\sim 2 \cdot 10^{-10}$
$2{,}3 \cdot 10^6$ dyn/cm²	$5 \cdot 10^{-4}$	2,3 kg/cm² $= 2{,}3 \cdot 10^6$ dyn/cm²	$\sim 2 \cdot 10^{-10}$

Doppelbrechungseffekte, und zwar Effekte derselben Größenordnung, finden sich, wie schon eingangs angedeutet, nicht nur bei Kautschuk, sondern bei allen bisher bekanntgewordenen hochelastischen Stoffen.

Es ist naheliegend, diese Doppelbrechung einer teilweisen, beim Dehnen erfolgenden Orientierung von in den Körpern vorhandenen anisotropen Teilchen zuzuschreiben.

Wenn man eine solche Deutung annimmt, bemerkt man allerdings sofort, daß eine Doppelbrechung $n_p - n_s = 5 \cdot 10^{-4}$ bei einer Substanz, welche um 100 Proz. gedehnt worden ist, als außerordentlich klein bezeichnet werden muß. Erfahrungsgemäß sind nämlich bei vollständiger Orientierung der sämtlichen, etwa in

[1]) P. Rossi, Rend. Napoli **16** (3), 125, 142, 207 (1910); Il nuovo cimento Ser. 5, **20**, 226 (1910).

organischen Körpern vorhandenen, ausrichtbaren Bestandteile Werte für $n_p - n_s$ von 0,2 bis 0,3 zu erwarten.

Was in dem um 100 Proz. gedehnten Kautschuk und bei andern um ähnliche Beträge gedehnten hochelastischen Substanzen in Wirklichkeit beobachtet wird, bleibt also um einen Faktor 100 oder 1000 hinter denjenigen Beträgen zurück, welche wir bei vollständiger Orientierung erwarten müßten.

Wir werden im nachfolgenden zeigen, daß sich die Kleinheit des beobachteten Doppelbrechungseffektes mit einer bei 100 Proz. Dehnung tatsächlich noch außerordentlich schwachen Orientierung der statistischen Fadenelemente und die vorhandene schwache Orientierung ihrerseits mit der Größe der am gedehnten Kautschuk beobachteten rücktreibenden Kraft in Zusammenhang bringen läßt. Die Größe der rücktreibenden Kraft wird dabei im Hauptteil unserer Betrachtungen auf Grund einer Überlegung angegeben, durch welche die Beziehung zwischen Molekülgröße, statistischer Molekülgestalt und elastischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe erstmals im Jahre 1936 in quantitativer Weise geklärt wurde[2]).

In einem anderen, und zwar in einem der Hauptbetrachtung vorangehenden, Abschnitt werden wir aber die optische Anisotropie und deren Zusammenhang mit der mechanischen Rückstellkraft auch für den Fall diskutieren, daß die elastische Rückstellkraft nicht von einer Änderung der Konstellation von Fadenmolekülen herrührt, sondern von einer durch die Dehnung hervorgebrachten Orientierung von Kristalliten. [Ursprüngliche Vorstellung von E. Wöhlisch über die kinetische Entstehung der Kautschukelastizität[3]).] Der in diesem zweiten Falle auftretende Orientierungsgrad (von Kristalliten) sowie die zugehörige Rückstellkraft wird einer ebenfalls von W. Kuhn durchgeführten statistischen Betrachtung zu entnehmen sein[4]).

Die Gegenüberstellung dieser beiden Betrachtungsweisen wird nützlich sein, um den Zusammenhang zwischen dem Orientierungsgrad der anisotropen statistischen Elemente und den elastischen Eigenschaften der Stoffe genauer zu diskutieren. Dieser Zusammenhang ist in einer kürzlich erschienenen Arbeit von F. H. Müller[5]), welche zum Teil ähnliche Ziele wie die vorliegende Arbeit verfolgt, zum Gegenstand eingehender Betrachtungen gemacht worden, mit Ergebnissen, mit denen wir uns nicht ganz einverstanden erklären können, und zwar sowohl hinsichtlich der Beschaffenheit der Verteilungsfunktion, welche die Orientierung beschreibt, als auch hinsichtlich der modellmäßigen kinetischen Deutung der elastischen Rückstellkraft.

Bevor wir uns diesen theoretischen Betrachtungen zuwenden, erwähnen wir noch eine weitere experimentelle Feststellung, welche ebenfalls bereits von P. Rossi (loc. cit.) am Kautschuk beobachtet und als Gesetzmäßigkeit hervorgehoben wurde. Es handelt sich um die wichtige Feststellung, daß Kautschuksorten, welche sich durch den Grad der Vulkanisierung und infolgedessen durch den Elastizitätsmodul ε unterscheiden, zwar sehr verschiedene Doppelbrechungen zeigen, wenn wir sie um den gleichen Betrag (z. B. auf $\gamma = 1$) dehnen (Spalte 2 der Tabelle I), daß dieselben Sorten aber nahezu gleiche Doppelbrechung ergeben, wenn wir bei allen Proben dieselbe Spannung (Kraft/cm²) anwenden. In der Tat ist der Quotient aus der beobachteten Dehnungsdoppelbrechung und der pro cm² angewandten Kraft $\mathfrak{K}$ (letzte Spalte der Tabelle I) für die verschiedenen Kautschuksorten identisch. Kautschuksorten, deren Elastizitätsmodule sich um einen Faktor 4 voneinander unterscheiden, zeigen also gleich große Doppelbrechung, wenn die Proben bei gleicher Belastung, nicht bei gleichem Dehnungsgrade, verglichen werden. In dem Beispiel der Tabelle I bedeutet dies, daß der Kautschuk vom Elastizitätsmodul $2{,}3 \cdot 10^6$ etwa 4mal so stark gedehnt werden muß als der Kautschuk vom Elastizitätsmodul 10^7, wenn an den beiden Proben dieselbe Doppelbrechung $n_p - n_s$ beobachtet werden soll.

Auch von andern Autoren sind, teils früher, teils später als von P. Rossi, und nicht nur an Kautschuk, ähnliche Beziehungen gefunden worden[6]).

Es wird sich zeigen, daß wir diese Gesetzmäßigkeit restlos verstehen können, wenn wir sowohl die Dehnungsdoppelbrechung als auch die Rückstellkraft auf die im gedehnten Zustande vorhandene unwahrscheinliche Konstellation der Fadenmole-

[2]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **76**, 258 (1936), im folgenden als loc. cit. II bezeichnet.

[3]) E. Wöhlisch, Verh. phys. med. Ges. Würzburg N. F. **51**, 53 (1926).

[4]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **87**, 3 (1939), im folgenden als loc. cit. III bezeichnet.

[5]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138, 306 (1941); **96**, 326 (1941).

[6]) Vgl. z. B. P. v. Bjerken, Ann. Phys. **43**, 818 (1891); Diss. (Upsala 1891); H. Zocher, Kautschuk **5**, 175 (1929); W. C. von Geel und I. G. Eymers, Z. physik. Chem., Abt. B **3**, 240 (1929); W. Wittstatt, Kautschuk **15**, 11 (1939); Z. physik. Chem. Abt. B **41**, 33 (1939).

küle (teilweise Orientierung der statistischen Fadenelemente) zurückführen. Gleichzeitig werden wir aber sehen, daß dieselbe Gesetzmäßigkeit auch resultieren würde, wenn wir Dehnungsdoppelbrechung und elastische Rückstellkraft durch eine teilweise Orientierung von Kristalliten deuten würden, wobei aber die Proportionalitätsfaktoren, welche den Zusammenhang zwischen Dehnungsdoppelbrechung und Rückstellkraft beherrschen, sowie weitere Einzelheiten bei Zugrundelegung der beiden Modellvorstellungen verschieden ausfallen.

Der Zusammenhang zwischen Orientierungsgrad und mechanischen Eigenschaften ist für ein Medium, in welchem längliche Kristallite verteilt sind und bei der Dehnung orientiert werden, besonders unmittelbar und einfach, und er ist zudem, wie bereits bemerkt, schon quantitativ behandelt worden (loc. cit. III). Hier ist auch der Übergang von den mechanischen zu den optischen Eigenschaften besonders einfach. Aus diesem Grunde wollen wir dieses Modell voranstellen, wiewohl der Fall der Fadenmoleküle, deren Konstellation bei der Dehnung verändert wird, in praktischer Beziehung der wichtigere ist.

2. Mechanische und optische Eigenschaften bei Orientierung von Kristalliten.

Da die wesentlichen Betrachtungen betreffend Orientierungsgrad und mechanische Eigenschaften loc. cit. III schon weitgehend auseinandergesetzt wurden, können wir uns hier, teilweise allerdings mit Benützung neuer Bezeichnungen, kurz fassen:

In einem Medium seien G Kristallite pro Kubikzentimeter suspendiert. Die Orientierung jedes einzelnen Kristalliten wird durch die Angabe der Winkel ϑ und φ (Fig. 1) gekennzeichnet. Der Winkel φ kann Werte zwischen 0 und 2π einnehmen, der Winkel ϑ dagegen Werte zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ (weil der in Fig. 1 nach oben gerichtete Teil der Kristallitachse mit der positiven Z-Achse immer einen Winkel, welcher kleiner als $\frac{\pi}{2}$ ist, einschließt).

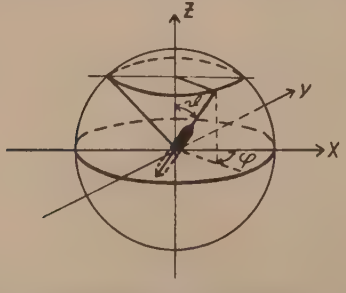


Fig. 1. Kennzeichnung der Orientierung eines Kristalliten durch die Winkel ϑ und φ.

Solange das Medium, welches die Kristallite enthält, nicht gedehnt wird, sollen die Kristallitachsen regellos verteilt sein. Die Anzahl von Kristallitachsen, deren Richtungswinkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$, φ und $\varphi + d\varphi$ liegen, ist dann

$$dG = \frac{G}{2\pi} \sin\vartheta \, d\varphi \, d\vartheta. \qquad (1)$$

Wir nehmen nun an, daß an dem Medium durch Einwirkung einer äußeren Kraft eine Dehnung in der z-Richtung hervorgerufen wird. Es werde dadurch ein Punkt, welcher die Koordinaten x, y, z vor der Dehnung gehabt hatte, übergeführt in einen Punkt x', y', z', wobei

$$\left.\begin{aligned} x' &= \frac{x}{\sqrt{\alpha}} \\ y' &= \frac{y}{\sqrt{\alpha}} \\ z' &= z \cdot \alpha \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Der eingeführte Parameter α hängt mit dem in der z-Richtung hervorgebrachten Dehnungsgrade

$$\gamma = \frac{\Delta \mathfrak{L}}{\mathfrak{L}} = \frac{z' - z}{z}$$

zusammen gemäß

$$\alpha = 1 + \gamma; \quad \gamma = \alpha - 1. \qquad (3)$$

Die Beziehungen (2) tragen im übrigen der Bedingung Rechnung, daß das Volumen eines Körpers bei der betrachteten Dehnung ungeändert bleibt. (Es ist $x' \cdot y' \cdot z' = x \cdot y \cdot z$.)

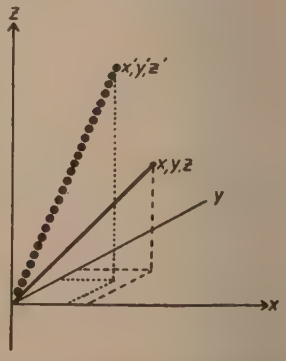


Fig. 2. Durch Dehnung in der z-Richtung bewirkte Überführung eines Punktes x, y, z in x', y', z'.

Bei der durch die Beziehungen (2) gekennzeichneten Bewegung wird offenbar der Winkel ϑ, den ein Kristallit vor der Dehnung besaß, übergeführt in ϑ', wobei

$$\operatorname{tg}\vartheta' = \frac{\sqrt{x'^2+y'^2}}{z'} = \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}\cdot\frac{1}{a^{3/2}} = a^{-3/2}\cdot\operatorname{tg}\vartheta \quad (4)$$

oder

$$\vartheta' = \operatorname{arc\,tg}\,(a^{-3/2}\operatorname{tg}\vartheta)$$

und

$$d\vartheta' = \frac{a^{-3/2}}{1+a^{-3}\cdot\operatorname{tg}^2\vartheta}\,\frac{d\vartheta}{\cos^2\vartheta}. \quad (5)$$

Der Orientierungswinkel φ wird durch den Vorgang der Dehnung nicht geändert.

Nach dem Gesagten ist die durch die Beziehung (1) angegebene Anzahl von Kristallitachsen nach erfolgter Dehnung (ohne Änderung des Winkelbereichs $d\varphi$) im Winkelbereich zwischen ϑ' und $\vartheta'+d\vartheta'$ zu treffen, wobei ϑ' und $d\vartheta'$ mit ϑ und $d\vartheta$ durch (4) und (5) verknüpft sind. Wir erhalten daher für die Anzahl von Teilchenachsen, welche nach der Dehnung im Winkelbereich ϑ' bis $\vartheta'+d\vartheta'$ und φ bis $\varphi+d\varphi$ liegen:

$$dG_{\substack{\vartheta',\vartheta'+d\vartheta'\\ \varphi,\varphi+d\varphi}} = \frac{G}{2\pi}\,\frac{a^{3/2}\sin\vartheta'\,d\varphi\,d\vartheta'}{[a^{-3/2}\cos^2\vartheta'+a^{3/2}\sin^2\vartheta']^{3/2}} = \psi(\varphi,\vartheta')\,d\varphi\,d\vartheta' \quad (6)$$

oder nach Integration über φ (von 0 bis 2π):

$$dG_{\vartheta',\vartheta'+d\vartheta'} = G\,\frac{a^{3/2}\sin\vartheta'}{[a^{-3/2}\cos^2\vartheta'+a^{3/2}\sin^2\vartheta']^{3/2}}\,d\vartheta'. \quad (7)$$

Es läßt sich hiernach die Verteilungsfunktion, welche die Richtungsverteilung der Kristallitachsen beschreibt, für jeden beliebigen Dehnungsgrad γ ($\gamma=\alpha-1$) sofort angeben. Auf Grund dieser Verteilungsfunktion hat W. Kuhn (loc. cit. III) auch die Wahrscheinlichkeit und daraus die Entropie S, sofern sie von der Richtungsverteilung der Kristallitachsen abhängt, als Funktion des Dehnungsgrades bestimmt. Aus der Entropie S wiederum konnten wegen $F=U-T\cdot S$ die freie Energie und daraus die Rückstellkraft $\mathfrak{K}$ in dyn/cm² als Funktion des Dehnungsgrades erhalten werden. Das Ergebnis war, für den Fall kleiner Dehnungsgrade γ:

$$\mathfrak{K}_{krist.} = \frac{9}{5}GkT\cdot\gamma. \quad (8)$$

Durch Bildung des Quotienten aus Rückstellkraft $\mathfrak{K}$ und zugehörigem Dehnungsgrade γ ergab sich schließlich der Elastizitätsmodul $\varepsilon=\frac{\mathfrak{K}}{\gamma}$. Es wurde in dieser Weise für schwache Dehnungsgrade γ der von der Kristallitorientierung erzeugte Elastizitätsmodul gefunden zu

$$\varepsilon_{krist.} = \frac{9}{5}GkT. \quad (9)$$

Es ist nach Festlegung der Verteilungsfunktion (6) oder (7) nicht schwer, auch die optische Doppelbrechung n_p-n_s in Abhängigkeit vom Dehnungsgrade γ und hiernach, zufolge von (8), auch in Abhängigkeit von der dehnenden Kraft $\mathfrak{K}$ anzugeben.

Es ist hierfür nur notwendig, die optischen Eigenschaften des einzelnen Kristallits in passender Weise zu kennzeichnen. Dies geschieht am besten durch Angabe der Polarisierbarkeiten δ_1 parallel und δ_2 senkrecht zur Kristallitachse.

Sind diese Polarisierbarkeiten festgelegt, so fragen wir nach dem Beitrag, welchen ein Kristallit, dessen Orientierung durch die Winkel ϑ' und φ gekennzeichnet ist, zur Polarisierbarkeit der Volumeneinheit beiträgt, und zwar einerseits für die Polarisierbarkeit $\delta_\parallel$ in der z-Richtung (parallel zur Dehnungsrichtung) und andererseits für die Polarisierbarkeit $\delta_\perp$ in der x-Richtung (senkrecht zur Dehnungsrichtung). Wir haben hierfür nach den Gesetzen der Optik:

$$\delta_\parallel = \delta_1\cos^2\vartheta' + \delta_2\sin^2\vartheta' \quad (10)$$

$$\delta_\perp = (\delta_1-\delta_2)\sin^2\vartheta'\cos^2\varphi + \delta_2. \quad (11)$$

Durch Bildung des Mittelwertes erhalten wir hieraus, unter Benutzung von (6):

$$\overline{\delta_\parallel} = \frac{\iint\psi(\varphi,\vartheta')\cdot\delta_\parallel\cdot d\varphi\,d\vartheta'}{\iint\psi(\varphi,\vartheta')\,\delta_1\,d\varphi\,d\vartheta'}$$

$$\overline{\delta_\perp} = \frac{\iint\psi(\varphi,\vartheta')\,\delta_\perp\,d\varphi\,d\vartheta'}{\iint\psi(\varphi,\vartheta')\,d\varphi\,d\vartheta'}$$

oder unter Benutzung von (6), (10) und (11):

$$\overline{\delta_\parallel} = \delta_2 + (\delta_1-\delta_2)\cdot P \quad (12)$$

$$\overline{\delta_\perp} = (\delta_1+\delta_2)\frac{1}{2} - (\delta_1-\delta_2)\frac{1}{2}\cdot P, \quad (13)$$

wo

$$P = \int_0^{\frac{\pi}{2}} a^{3/2}\,\frac{\sin\vartheta'\cos\vartheta'\cdot d\vartheta'}{[a^{-3/2}\cos^2\vartheta'+a^{3/2}\sin^2\vartheta']^{3/2}} = \frac{a^3}{a^3-1} - \frac{a^3}{(a^3-1)^{3/2}}\operatorname{arc\,tg}\sqrt{a^3-1}. \quad (14)$$

Die Beziehungen (12), (13) und (14) gelten für beliebige Werte von a (a gleich $1+\gamma$; $\gamma=$ Dehnungsgrad). Wir können sie noch auf die Form bringen:

$$\overline{\delta_\parallel} - \overline{\delta_\perp} = (\delta_1-\delta_2)\frac{3P-1}{2}, \quad (15)$$

oder

$$\bar{\delta}_{\parallel} - \bar{\delta}_{\perp} = (\delta_1 - \delta_2)\left[\frac{2\alpha^3+1}{2(\alpha^3-1)} - \frac{3\alpha^3}{2(\alpha^3-1)^{3/2}} \cdot \operatorname{arc\,tg}\sqrt{\alpha^3-1}\right]. \tag{16}$$

Setzen wir in diesen Formeln $\alpha = 1 + \gamma$ ein und beschränken uns auf kleine Dehnungsgrade γ, so wird gemäß (14) (durch Reihenentwicklung nach γ):

$$P = \frac{1}{3} + \frac{2}{5}\gamma \tag{17}$$

und durch Einsetzen dieses Wertes in (12), (13) und (16) erhalten wir der Reihe nach:

$$\bar{\delta}_{\parallel} = \frac{\delta_1 + 2\delta_2}{3} + (\delta_1 - \delta_2)\frac{2}{5} \cdot \gamma \tag{18}$$

$$\bar{\delta}_{\perp} = \frac{\delta_1 + 2\delta_2}{3} - (\delta_1 - \delta_2)\frac{1}{5}\gamma \tag{19}$$

$$\bar{\delta}_{\parallel} - \bar{\delta}_{\perp} = \frac{3}{5}(\delta_1 - \delta_2) \cdot \gamma. \tag{20}$$

Auf Grund dieser Beziehungen ist die mittlere Anisotropie der Polarisierbarkeit ($\mathfrak{P}_{\parallel} - \mathfrak{P}_{\perp}$) des auf dem Dehnungsgrade γ befindlichen Mediums sehr leicht zu erhalten: Die Polarisierbarkeit $\mathfrak{P}_{\parallel}$ parallel zur Dehnungsrichtung ist nämlich, da sich G Kristallite pro Volumeneinheit befinden, gleich

$$\mathfrak{P}_{\parallel} = G \cdot \bar{\delta}_{\parallel} \tag{21}$$

und entsprechend die mittlere Polarisierbarkeit $\mathfrak{P}_{\perp}$ senkrecht zur Dehnungsrichtung:

$$\mathfrak{P}_{\perp} = G\,\bar{\delta}_{\perp}\,. \tag{22}$$

Mit diesen mittleren Polarisierbarkeiten hängen die Brechungsindizes $n_{\parallel}$ und $n_{\perp}$ für Schwingungen parallel und senkrecht zur Dehnungsrichtung zusammen gemäß

$$\frac{n_{\parallel}^2 - 1}{n_{\parallel}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}_{\parallel} = \frac{4\pi}{3} G \bar{\delta}_{\parallel} \tag{23}$$

$$\frac{n_{\perp}^2 - 1}{n_{\parallel}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}_{\perp} = \frac{4\pi}{3} G \bar{\delta}_{\perp}. \tag{24}$$

Bezeichnen wir noch mit $n = \frac{n_{\parallel} + n_{\perp}}{2}$ den Mittelwert der beiden Brechungsindizes, also den gewöhnlichen Brechungsindex, wie er in der ungedehnten Substanz vorliegt, so erhalten wir annäherungsweise, für den Fall, daß $n_{\parallel}$ und $n_{\perp}$ sehr wenig voneinander verschieden sind:

$$\begin{aligned} n_{\parallel} - n_{\perp} &= \frac{(n^2+2)^2}{6n}\,\frac{4\pi}{3}\,G\,(\bar{\delta}_{\parallel} - \bar{\delta}_{\perp}) = \\ &= \frac{(n^2+2)^2\,4\pi}{6n}\,G\,\frac{1}{5}\,(\delta_1 - \delta_2)\cdot\gamma. \end{aligned} \tag{25}$$

Aus dieser Beziehung ersehen wir, daß die Dehnungsdoppelbrechung bei kleinem Dehnungsgrade γ proportional der Zahl G der pro Volumeneinheit enthaltenen anisotropen Kristallite ist, ebenso proportional der Anisotropie $\delta_1 - \delta_2$ des einzelnen Kristalliten.

Für größere Dehnungsgrade γ (γ gleich $\alpha - 1$) ist auf die Beziehung (16) zurückzugreifen. Jener Beziehung entnehmen wir folgendes: Es ist die beobachtete Anisotropie $\bar{\delta}_{\parallel} - \bar{\delta}_{\perp}$, geteilt durch die an dem Präparat bei gänzlicher Orientierung sämtlicher Kristallite maximal mögliche Anisotropie (geteilt durch $\delta_1 - \delta_2$), gleich

$$\frac{\bar{\delta}_{\parallel} - \bar{\delta}_{\perp}}{\delta_1 - \delta_2} = \frac{2\alpha^3+1}{2(\alpha^3-1)} - \frac{3\alpha^3}{2(\alpha^3-1)^{3/2}} \cdot \operatorname{arc\,tg}\sqrt{\alpha^3-1}. \tag{26}$$

Die Abhängigkeit dieser Größe (beobachtete geteilt durch maximal mögliche Anisotropie) ist in Fig. 3 über einen größeren Bereich der Variablen γ dargestellt. Für kleine Werte der Variablen γ ist, wie bereits in Gleichung (20) mitgeteilt,

$$\frac{\bar{\delta}_{\parallel} - \bar{\delta}_{\perp}}{\delta_1 - \delta_2} = \frac{3}{5}\gamma.$$

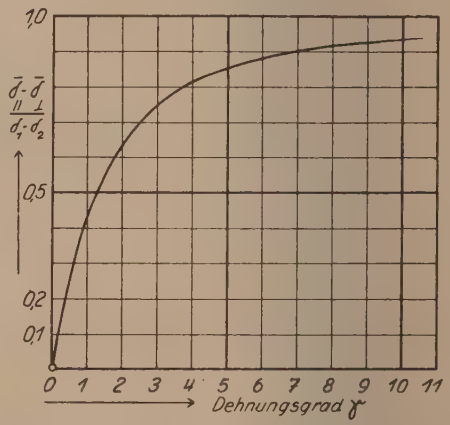


Fig. 3. Beobachtbare Doppelbrechung geteilt durch die maximal mögliche Doppelbrechung $\frac{\bar{\delta}_{\parallel} - \bar{\delta}_{\perp}}{\delta_1 - \delta_2}$ in Abhängigkeit vom Dehnungsgrade γ für ein Medium, in welchem starre Kristallite eingebettet sind.

Wollen wir, wie in der Einleitung gefordert wurde, die bei kleinen Dehnungsgraden beobachtete Doppelbrechung mit der zur Erreichung dieser Dehnungsgrade erforderlichen Kraft $\mathfrak{K}$ (dyn/cm²) in Zusammenhang bringen, so haben wir (25) durch (8) zu dividieren. Wir erhalten so

$$\left(\frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{\mathfrak{K}}\right)_{\text{Kristalliltorientierung}} = \frac{(n^2+2)^2}{6n}\,\frac{4\pi}{3}\,G\,\frac{3}{5}\,\frac{(\delta_1 - \delta_2)}{9\cdot G}\cdot\frac{5}{kT} = \frac{(n^2+2)^2\,(\delta_1 - \delta_2)}{nkT}\,\frac{2\pi}{27}. \tag{27}$$

Setzen wir für $\frac{n_\parallel - n_\perp}{\mathfrak{R}}$ den in dem eingangs erwähnten Beispiel von P. Rossi am Kautschuk gefundenen Wert von $2 \cdot 10^{-10}$ ein, weiter für n (gewöhnlicher Brechungsindex) den Zahlenwert 1,5, ferner für $kT = 1{,}37 \cdot 10^{-16} \cdot 300 \simeq 4 \cdot 10^{-14}$, so finden wir aus (27) für $\delta_1 - \delta_2$:

$$\delta_1 - \delta_2 = 29 \cdot 10^{-25}. \qquad (28)$$

Wollte man also, gemäß den Vorstellungen von H. Staudinger sowohl die elastische Rückstellkraft als auch die optische Doppelbrechung an Kautschuk durch eine Orientierung starrer Stäbchen erklären, so müßte das einzelne (100 bis 1000 Å lange) Stabmolekül eine Anisotropie der Polarisierbarkeit von der Größe $29 \cdot 10^{-25}$ besitzen, ein Zahlenwert, wie er ungefähr bereits am monomeren Isopren oder ähnlichen Molekülen beobachtet wird. Das ist eine Diskrepanz zwischen beobachteten und nach Staudinger zu fordernden Werten der Anisotropie des einzelnen Stabmoleküls, welche einmal mehr die Vorstellung, daß in den hochelastischen Substanzen starre Stäbchenmoleküle vorliegen, als unzutreffend widerlegt. Ebenso deutlich wie durch diese Feststellung wird die Stäbchenauffassung widerlegt durch die Feststellung, daß gemäß Fig. 3 beim Dehnungsgrade $\gamma = 1$ (100 Proz. Dehnung) eine Doppelbrechung auftreten müßte, welche 43 Proz. der maximal möglichen Doppelbrechung ausmacht. Hiernach, d. h. nach der Kristallit-Auffassung müßte also beim Übergang von 100proz. auf unendlich große Dehnung [Übergang von $\gamma = 1$ auf $\gamma = \infty$] eine Vergrößerung der Dehnungsdoppelbrechung um einen Faktor 2,3 erfolgen, während die in Wirklichkeit beobachteten Steigerungen der Dehnungsdoppelbrechung viel größer sind, indem $\delta_1 - \delta_2$ bis zu Dehnungsgraden $\gamma = 5$ oder 6 nahezu linear ansteigt. Diese letzteren Bemerkungen decken sich übrigens weitgehend mit den schon in der Einleitung qualitativ gemachten Aussagen.

Im übrigen heben wir noch hervor, daß gemäß (27) die zu erwartende Doppelbrechung geteilt durch die dehnende Kraft tatsächlich eine für eine gegebene Substanz festliegende Größe ist, eine Größe, welche insbesondere von der Anzahl G der pro Volumeneinheit der Substanz enthaltenen orientierbaren Kristallite unabhängig ist.

3. Orientierung der statistischen Fadenelemente in einem einzelnen Fadenmolekül in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Molekülanfangs- und endpunkt.

Nach Erledigung der Orientierung freier Kristallite wenden wir uns zu der Frage, wie in einer aus Fadenmolekülen aufgebauten Substanz die einzelnen Fadenelemente orientiert werden, falls wir die Gesamtsubstanz einer Dehnung unterwerfen. Als Schwierigkeit tritt dabei der Umstand auf, daß in der ungedehnten Substanz die verschiedenen Fadenmoleküle, d. h. die Vektoren, welche Anfangs- und Endpunkt der Fadenmoleküle miteinander verbinden, durchaus verschieden orientiert sind und daß das, was mit einem Fadenmolekül bei der nachfolgenden Dehnung geschieht, durchaus von dieser Orientierung abhängig ist.

Um den Zusammenhang zwischen mechanischer Rückstellkraft und optischer Anisotropie zu finden, ist es daher angebracht, zunächst ein einzelnes Fadenmolekül zu betrachten, und zwar unter der Bedingung, daß Anfangs- und Endpunkt in einem ganz bestimmten Abstande voneinander (Abstand h) festgehalten werden. Das Koordinatensystem wollen wir für diese Betrachtung so legen, daß der Anfangspunkt des Fadenmoleküls im 0-Punkt, der Endpunkt auf der z-Achse bei $z = h$ liegt (Fig. 5).

Die Frage nach der zu Gleichung (6) analogen Verteilungsfunktion, d. h. die Frage nach der durchschnittlichen räumlichen Orientierung der statistischen Fadenelemente eines solchen Fadenmoleküls ist schon mehrfach gestellt worden. Insbesondere haben sich P. H. Hermans, O. Kratky, Platzek und andere eingehend mit diesem Problem befaßt. Sie haben durch verschiedene Ansätze versucht, eine Übereinstimmung zwischen berechneter und experimentell in Abhängigkeit vom Dehnungsgrade gefundener optischer Anisotropie zu erzielen. Auch F. H. Müller hat in den bereits erwähnten Arbeiten ähnliche Ansätze versucht und das statistische Problem recht genau beschrieben. Wie bereits erwähnt stimmt aber die von ihm angegebene Lösung mit unsern Ergebnissen in wichtigen Punkten nicht überein.

Um über das Verhalten der einzelnen Teile eines Fadenmoleküls, welches in einem amorphen Medium eingebettet ist, statistische Aussagen machen zu können, erscheint es notwendig oder jedenfalls äußerst zweckmäßig, sich das Fadenmolekül, wie W. Kuhn gezeigt[7]), in eine Anzahl von Abschnitten unterteilt zu denken. Diese Abschnitte, welche wir als **statistische Fadenelemente** bezeichnen wollen, müssen die Eigenschaft besitzen, daß in einem sich selbst überlassenen Molekül beim Fortschreiten entlang dem Molekülfaden die Fortschreitungsrichtung, die in einem

[7]) W. Kuhn, Kolloid-Z. 68, 2 (1934), im folgenden als loc. cit. I bezeichnet.

herausgegriffenen statistischen Fadenelement angetroffen wird, von den Fortschreitungseinrichtungen im vorhergehenden und im nachfolgenden statistischen Fadenelement als unabhängig betrachtet werden darf.

Würden wir diesen Kunstgriff nicht anwenden, so würden wir ein Fadenmolekül, welches durch Polymerisation von Z monomeren Molekülen entstanden ist, als Z-gliedriges Molekül betrachten, und wir hätten jedem einzelnen dieser Glieder eine bestimmte Länge, die wir etwa mit l bezeichnen würden, zuzuordnen. Die so definierten Glieder hätten aber infolge Festlegung von Valenzwinkeln usw. die Eigenschaft, daß die Fortschreitungsrichtung in einem bestimmten dieser Glieder teilweise noch durch die Fortschreitungsrichtung, welche im vorhergegangenen Gliede verwirklicht gewesen war, bestimmt würde (vgl. Fig. 4). Mit solchen voneinander abhängigen Kettenelementen würde sich eine saubere Statistik nur mit größten Schwierigkeiten durchführen lassen.

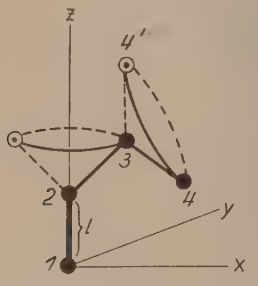


Fig. 4. Teilweise Festlegung der Fortschreitungsrichtung in einem herausgegriffenen monomeren Rest durch die Fortschreitungsrichtung im vorangehenden monomeren Rest bei festgelegtem Valenzwinkel und Vorhandensein freier Drehbarkeit.

Indem wir den genannten Kunstgriff benutzen, denken wir uns das aus Z monomeren Resten entstandene Fadenmolekül in $\frac{Z}{s} = N$ statistische Fadenelemente zerlegt. Die Zahl s muß nach dem Gesagten so groß sein, daß die Fortschreitungsrichtung am Ende eines statistischen Fadenelementes durch die Fortschreitungsrichtung, welche am Anfang des Elementes vorgelegen hatte, nicht mehr merklich beeinflußt wird. s muß also um so größer sein, je näher die Valenzwinkel an 180° liegen. Im allgemeinen wird man mit Werten von $s = 5$ oder 7 durchaus auskommen. Es soll aber betont werden, daß in einem Falle, in welchem man mit $s = 5$ auskommt, durchaus nichts im Wege steht, die Zahl s auch gleich 10 oder 20 zu setzen. Es muß nur vorausgesetzt werden, daß $\frac{Z}{s} = N$, die Zahl der statistischen Fadenelemente, aus denen wir uns das Gesamtmolekül aufgebaut denken, noch eine große Zahl ist. Innerhalb gewisser Grenzen ist also die Zahl s und damit auch N eine bei gegebenem Z willkürlich zu wählende Größe. Sie hebt sich aus dem Endergebnis heraus und muß sich herausheben, weil das Endergebnis von der Wahl der willkürlich eingeführten Hilfsgröße nicht abhängen darf.

Selbstverständlich ist es möglich, daß bei Vorliegen sehr guter freier Drehbarkeit usw. gelegentlich einmal $s = 1$ gesetzt werden kann. In diesem Falle ist dann das statistische Fadenelement mit dem monomeren Reste, von welchem bei Synthese des Fadenmoleküls ausgegangen wird, identisch (einfaches statistisches Fadenelement). Die Regel wird dies aber nicht sein; im allgemeinen ist das statistische Fadenelement eine Größe, welche durch Zusammenfassen mehrerer monomerer Reste gebildet wird (zusammengesetztes statistisches Fadenelement).

Die mittlere Länge des einzelnen statistischen Fadenelementes werden wir, gleichgültig ob es sich um einfache oder um zusammengesetzte statistische Fadenelemente handelt, mit A bezeichnen. Diese Länge, also A, wird von s abhängen (nur bei einfachen statistischen Faden-

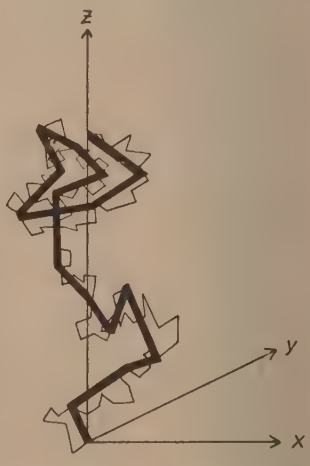


Fig. 5. Ersetzung des aus Z monomeren Resten aufgebauten Fadenmoleküls (dünn ausgezogener Linienzug) durch ein aus N statistisch unabhängigen Fadenelementen aufgebautes Molekül (stark ausgezogener Linienzug).

elementen wäre $A = l$, $s = 1$), A wird somit bei zusammengesetzten statistischen Fadenelementen wesentlich größer als l, jedoch kleiner als $s \cdot l$ sein (l ist Länge des monomeren Restes).

Die Einführung des statistischen Fadenelementes (an Stelle des oder neben dem monomeren Reste) entspricht dem, daß wir den Übergang vom Anfangspunkt zum Endpunkt des Moleküls in Fig. 5 auf dem stark ausgezogenen Linienzuge (welcher aus N-Abschnitten besteht) vornehmen und nicht auf dem dünn ausgezogenen, aus Z-Teilstrecken bestehenden Linienzuge.

Eine statistische Behandlung derartiger Fadenmoleküle wurde loc. cit. I durchgeführt unter Zugrundelegung der Frage, welches im Durchschnitt der Abstand zwischen Anfangspunkt und Endpunkt des Fadens sein wird, wenn die Richtung, in welcher dieser Abstand weist, nicht festgelegt wird. Zu diesem Zwecke legten wir den Anfangspunkt des Fadens in den 0-Punkt des Koordinatensystems und wanderten dann entlang dem Faden (auf dem stark ausgezogenen Linienzuge der Fig. 5). Das Ergebnis bestand in der folgenden Aussage: Wenn wir eine große Anzahl derartiger, aus je N statistischen Fadenelementen bestehenden Molekülen betrachten, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Endpunkt des Molekülfadens vom Anfangspunkte desselben um einen Abstand entfernt liegt, welcher zwischen r und $r + dr$ liegt, gleich

$$W(r)\,dr = \left(\frac{1}{b\sqrt{N}}\right)^3 \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, e^{-\frac{r^2}{2\,b^2 N}}\, r^2\, dr. \qquad (29$$

Hierbei ist noch zur Abkürzung $b = A/\sqrt{3}$ gesetzt worden. Diese Verteilungsfunktion für die Abstände r gilt, um es zu wiederholen, für den ungedehnten Zustand, in welchem irgendeine Bevorzugung bestimmter Richtungen noch nicht festzustellen ist.

Für den Mittelwert des Quadrates des Abstandes von Anfangs- und Endpunkt erhalten wir auf Grund von (29):

$$\overline{r_1^2} = NA^2 = 3\,N\,b^2. \qquad (30)$$

Weitere quantitative Folgerungen aus der Verteilungsfunktion (29), namentlich Folgerungen hinsichtlich Entropie und elastischer Rückstellkraft sind loc. cit. II von W. Kuhn gezogen worden. Wir werden auf diese Folgerungen im nachstehenden noch zurückkommen.

Die im vorliegenden Abschnitt gestellte statistische Aufgabe geht nun, wie wir sogleich eingangs dieses Abschnittes feststellten, dahin, die zu (6) analoge Verteilungsfunktion für die Richtungen der statistischen Fadenelemente zu finden, und zwar jetzt für den Fall, daß der Fadenanfangspunkt wiederum in den 0-Punkt des Koordinatensystems, der Endpunkt aber auf die z-Achse bei $z = h$ gelegt wird. h soll als beliebig angenommen werden, muß aber naturgemäß kleiner als die Gesamtlänge des Fadens (kleiner als $N \cdot A$) sein.

Wir können uns die gestellte Aufgabe wiederum dadurch gelöst denken, daß wir, dem ausgezogenen Linienzuge der Fig. 5 folgend, vom Anfangspunkte des Moleküls nach dem Endpunkte fortschreiten und für jeden der $N\left(=\frac{Z}{s}\right)$ Schritte die Winkel ϑ und φ feststellen.

Infolge Freiheit der Mikrobrownschen Bewegung ist auch jetzt die genaue Konstellation des Fadenmoleküls dauernden Änderungen unterworfen, jetzt allerdings mit der Bedingung, daß beim Fortschreiten vom Anfangspunkt zum Endpunkt insgesamt eine Strecke von der Länge h zurückgelegt werden muß (weil der Endpunkt bei h festgehalten ist). Infolge dieser letzteren Bedingung kann jetzt (im Gegensatz zu früher) die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein bestimmtes statistisches Fadenelement mit der z-Achse einen Winkel ϑ einschließt, nicht mehr gleich sein der Wahrscheinlichkeit dafür, daß es einen Winkel $(\pi - \vartheta)$ mit der z-Achse bildet.

Diese beiden Richtungen (ϑ und $\pi - \vartheta$) waren beim Problem der Orientierung freier Kristallite als völlig gleichwertig zu betrachten, und diese Gleichwertigkeit hatte ihren Ausdruck darin gefunden, daß sich der Winkelbereich, innerhalb dessen der Winkel zwischen z-Richtung und Richtung der Kristallitachse zu suchen war, auf die Werte zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ beschränkte. Beim jetzigen statistischen Problem bedeuten die Winkel ϑ und $\vartheta - \pi$ etwas sachlich ganz verschiedenes: nämlich gleich große, aber entgegengesetzt gerichtete Fortbewegungen in der z-Richtung beim Fortschreiten vom Anfangs- nach dem Endpunkt des Moleküls. (Sie bedeuten jedoch etwas genau Gleichwertiges für den später zu behandelnden Zusammenhang zwischen Orientierung und optischer Doppelbrechung.)

Wir haben nach dem Gesagten die Verteilungsfunktion aufzusuchen, welche die Häufigkeit beschreibt, mit welcher die Winkel ϑ und φ auftreten. ϑ ist dabei der Winkel, den die Achsen der statistischen Fadenelemente mit der positiven z-Achse einschließen, wenn ich den Molekülfaden und damit auch das betrachtete statistische Fadenelement in der Richtung, welche vom

Anfangs- zum Endpunkt des Moleküls führt, durchlaufe. Mit andern Worten: Wir fragen nach der Anzahl von statistischen Fadenelementen (Gliedlänge A), welche unter den soeben präzisierten Bedingungen mit der z-Achse einen Winkel, der zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, einschließen.

Falls eine Festlegung des Molekülendpunktes (Strecke h) nicht vorhanden wäre, so wären alle Richtungen ϑ als gleichwertig zu betrachten. Die Anzahl von statistischen Fadenelementen, welche mit der z-Achse einen Winkel zwischen ϑ und $d\vartheta$ einschließen, wäre dann, analog zu Gl. (1) gegeben durch

$$dN_{\substack{\vartheta,\vartheta+d\vartheta \\ \varphi,\varphi+d\varphi}} = \frac{N}{4\pi} \sin\vartheta \, d\varphi \, d\vartheta. \qquad (31)$$

Der Faktor (4π) im Nenner von (31) im Unterschied zum Faktor 2π im Nenner von (1) rührt daher, daß sich der Winkelbereich für die Variable ϑ im Falle der Gl. (1) von 0 bis $\frac{\pi}{2}$, im Falle der Gl. (31) dagegen von 0 bis π erstreckt.

Indem wir über φ, welches Werte von 0 bis 2π annehmen kann, integrieren, erhalten wir anstatt (31) auch

$$dN_{\vartheta,\vartheta+d\vartheta} = \frac{N}{2} \sin\vartheta \, d\vartheta. \qquad (32)$$

Die Größe $\frac{1}{2} \sin\vartheta \, d\vartheta$ können wir als die apriori-Wahrscheinlichkeit dafür bezeichnen, daß der Orientierungswinkel eines beliebig herausgegriffenen statistischen Fadenelementes in den Winkelbereich ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ fällt.

In ähnlicher Weise, wie wir etwa bei der Verteilung der kinetischen Energie auf die Moleküle eines idealen Gases vorgehen, wenn die Energie des Gases konstant gehalten wird, gehen wir jetzt vor, um die wahrscheinlichste Richtungsverteilung der statistischen Fadenelemente in unserem N-gliedrigen Molekül zu finden, wenn der Abstand h des Anfangspunktes vom Endpunkte des Moleküls als gegeben vorausgesetzt wird. Wir teilen zu diesem Zweck den Winkelbereich ϑ von $0 - \pi$ in eine beliebige Anzahl j von kleinen Bereichen $\Delta\vartheta_1$, $\Delta\vartheta_2$ bis $\Delta\vartheta_j$ ein und fragen nach den wahrscheinlichsten Besetzungszahlen n_1, n_2 bis n_j. Als allgemeinen Ausdruck für das Auftreten eines bestimmten Satzes $n_1 - n_j$ von Besetzungszahlen erhalten wir, zunächst unter Außerachtlassung der Nebenbedingungen, die Beziehung

$$W_{\substack{n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ \vdots \\ n_j}} = \left(\frac{\sin\vartheta_1 \Delta\vartheta_1}{2}\right)^{n_1} \left(\frac{\sin\vartheta_2 \Delta\vartheta_2}{2}\right)^{n_2} \cdots \left(\frac{\sin\vartheta_j \Delta\vartheta_j}{2}\right)^{n_j} \frac{N!}{\prod_{i=1}^{j} n_i!}. \qquad (33)$$

Für den Logarithmus dieser Wahrscheinlichkeit erhalten wir unter Anwendung der Stirlingschen Formel

$$\ln W = \sum_i n_i \ln\left(\frac{\sin\vartheta_i \Delta\vartheta_i}{2}\right) + N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i. \qquad (34)$$

Für diesen Ausdruck haben wir nun das Maximum zu suchen unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen

$$\sum n_i = N \qquad (35)$$

$$\sum n_i \cos\vartheta_i \cdot A = h. \qquad (36)$$

Die Nebenbedingung (35) bringt zum Ausdruck, daß die Anzahl von unabhängigen Teilstücken (statistischen Fadenelementen) dem gewählten Modell gemäß gleich N sein muß und daß jedes dieser Teilstücke in irgendeinem der Intervalle $\Delta\vartheta_1$ bis $\Delta\vartheta_j$ enthalten sein muß.

Die Nebenbedingung (36) andererseits entspricht der Forderung, daß der Endpunkt des Moleküls um die Strecke h in der z-Richtung vom Anfangspunkte entfernt liegt. Da die Gliedlänge des einzelnen statistischen Fadenelements gleich A ist, führt uns nämlich jedes Teilstück, welches mit der z-Achse den Winkel ϑ einschließt, um den Betrag $A \cdot \cos\vartheta$ in der positiven z-Richtung weiter. Die Gesamtfortschreitung in der Richtung der positiven z-Achse erhalten wir daher, wenn wir die Größe $A \cdot \cos\vartheta$ über alle vorkommenden statistischen Fadenelemente (deren Zahl gleich N ist) summieren. Nach der gemachten Festlegung soll eben dabei die in Gl. (36) angegebene Größe h erhalten werden.

Wir erhalten nun in gewohnter Weise ein System von Gleichungen zur Bestimmung der wahrscheinlichsten Besetzungszahlen n_{10}, n_{20} bis n_{j0}, indem wir die Gl. (34) hinsichtlich der Besetzungszahlen n_i variieren und gleich 0 setzen, ebenso die mit willkürlichen Konstanten α bzw. $\frac{\beta}{A}$ multiplizierten Nebenbedingungen (35) und (36), und indem wir die so entstehenden variierten und gleich 0 gesetzten Gleichungen addieren.

Wir erhalten in dieser Weise der Reihe nach:

$$\delta \ln W = \sum_i \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \delta n_i = 0 \qquad (37)$$

und

$$\alpha \sum_i \delta n_i = 0 \qquad (38)$$

und

$$\beta \cdot \sum_i \cos \vartheta_i \, \delta n_i = 0 \qquad (39)$$

bzw. deren Summe:

$$\sum_i \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha + \beta \cos \vartheta_i \right) \delta n_i = 0. \qquad (40)$$

Die Nebenbedingungen sind in der Beziehung (40) durch Hereinnahme der Glieder mit den willkürlichen Konstanten α und $\frac{\beta}{A}$ bereits berücksichtigt, so daß die Werte der Größen δn_i in (40) als voneinander unabhängig zu betrachten sind. Für jeden Index i erhalten wir so die Beziehung

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha + \beta \cdot \cos \vartheta_i = 0. \qquad (41)$$

Auf Grund der Definition (34) für $\ln W$ erhalten wir für das in (41) links vorkommende $\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}$:

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} = \ln \left(\frac{\sin \vartheta_i \Delta \vartheta_i}{2} \right) - \ln n_i$$

und wir erhalten daher, indem wir dies in (41) einsetzen:

$$\ln \frac{\sin \vartheta_i \Delta \vartheta_i}{2} - \ln n_i + \alpha + \beta \cos \vartheta_i = 0.$$

Diejenigen Werte von n_i, welche diese Gleichung befriedigen, sind nach dem Gesagten als die wahrscheinlichsten Besetzungszahlen anzusehen; wir werden sie mit n_{i_0} bezeichnen. Zur Bestimmung der Größen n_{i_0} haben wir also

$$\ln n_{i_0} = \alpha + \beta \cos \vartheta_i + \ln \frac{\sin \vartheta_i \Delta \vartheta_i}{2}$$

oder

$$n_{i_0} = e^{\alpha} \, e^{\beta \cos \vartheta_i} \frac{\sin \vartheta_i \Delta \vartheta_i}{2}.$$

Machen wir die Intervalle $\Delta \vartheta_i$ infinitesimal klein, so erhalten wir die gesuchte Anzahl von Teilstücken, welche mit der z-Richtung einen Winkel, welcher zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, einschließen, aus der Beziehung

$$d N_{\vartheta, \vartheta + d\vartheta} = e^{\alpha} \, e^{\beta \cos \vartheta} \frac{\sin \vartheta}{2} d\vartheta. \qquad (42)$$

Die Konstanten α und β in dieser Gleichung sind dabei zu bestimmen auf Grund der Bedingungen

$$\frac{1}{2} \int_0^{\pi} e^{\alpha} \, e^{\beta \cos \vartheta} \sin \vartheta \, d\vartheta = N \qquad (42a)$$

und

$$\frac{1}{2} \int_0^{\pi} e^{\alpha} \, e^{\beta \cos \vartheta} \sin \vartheta \, A \cos \vartheta \, d\vartheta = h.$$

Sie ergeben zur Bestimmung der Größen β und A die Beziehungen

$$N = \frac{e^{\alpha}}{\beta} \cdot \mathfrak{Sin}(\beta)$$

und

$$\frac{h}{A} = \frac{e^{\alpha}}{\beta^2} [\beta \mathfrak{Cof}(\beta) - \mathfrak{Sin}(\beta)].$$

Durch Division dieser letzten beiden Gleichungen ergibt sich zur bequemeren Bestimmung der Größe β die Beziehung

$$\frac{h}{NA} = \frac{1}{\beta} [\beta \mathfrak{Ctg}(\beta) - 1]$$

bzw.

$$\frac{h}{NA} = \left[\mathfrak{Ctg}(\beta) - \frac{1}{\beta} \right] = \mathfrak{L}(\beta). \qquad (43)$$

$\mathfrak{L}(\beta)$ ist hierbei die bekannte Langevinsche Funktion des Argumentes β. Der Parameter β selbst, welcher nach Gl. (42) die gesamte Verteilungsfunktion beherrscht, ist also durch Auflösung der Gl. (43) nach β zu bestimmen, also aus

$$\beta = \mathfrak{L}^* \left(\frac{h}{NA} \right), \qquad (44)$$

wenn $\mathfrak{L}^*$ die inverse Langevinsche Funktion bedeutet.

β ist somit durch die Größe von $\frac{h}{NA}$ allein und eindeutig bestimmt. Wir bemerken hierbei, daß $N \cdot A = H$ gleich der Gesamtlänge des in Fig. 5 stark ausgezogenen Linienzuges, also die bei einfacher Aneinanderreihung der statistischen Fadenelemente erzielbare maximale Fadenlänge bedeutet. Die in (43) und (44) vorkommende Größe $\frac{h}{NA} = \frac{h}{H}$ ist also der tatsächliche Abstand des Molekülendpunktes vom Molekülanfangspunkt geteilt durch den maximal möglichen Abstand des Endpunktes vom Anfangspunkt. Dies ist offenbar wirklich ein Maß für die relative Gestrecktheit des Fadens, und es ist verständlich, daß diese Größe die Verteilungsfunktion (42) beherrscht.

Die Reihenentwicklung der Funktion $\mathfrak{L}(\beta)$ in Gl. (43) lautet in ihren ersten Gliedern:

$$\frac{h}{NA} = \frac{\beta}{3} + \frac{\beta^3}{45} + \frac{2\beta^5}{945} - \frac{\beta^7}{4725} + \ldots. \qquad (43a)$$

Für $\beta = \infty$ wird $\frac{h}{NA} = 1$, d. h.: wenn [gemäß der

Funktion (42)] praktisch genommen alle Teilchenachsen parallel zur z-Achse gerichtet sein sollen ($\vartheta = 0$), so muß $h = H = NA$, also der Abstand des Molekülanfangspunktes vom Molekülendpunkt der maximal mögliche sein. Die Reihenentwicklung für die inverse Langevinsche Funktion [Gl. (44)] ist entsprechend

$$\beta = 3\frac{h}{NA} + \frac{9}{5}\left(\frac{h}{NA}\right)^3 + \frac{297}{175}\left(\frac{h}{NA}\right)^5 + \frac{1539}{875}\left(\frac{h}{NA}\right)^7 + \cdots . \qquad (44\,a)$$

Der Zusammenhang zwischen β und $\frac{h}{H}$ ist in Fig. 6 anschaulich gemacht. Aus dieser Figur kann zu jedem Werte von $\frac{h}{H}$ der zugehörige Wert des Parameters β abgelesen werden.

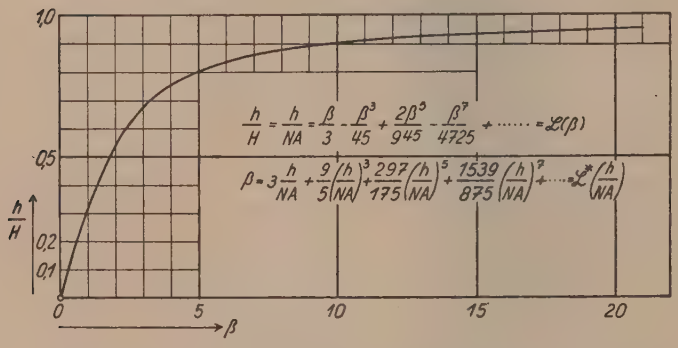


Fig. 6. Beziehung zwischen Parameter β von Gleichung (42 ff.) und $\frac{h}{H} = \frac{h}{NA}$. (Langevinsche Funktion.)

Für die Integrationskonstante α bzw. für e^{α} ergibt sich nach Festlegung von β durch Auswertung von (42a):

$$e^{\alpha} = \frac{N\beta}{\mathfrak{Sin}\,\beta}. \qquad (42\,c)$$

Auf Grund dieser Ergebnisse betr. die Konstanten β und α können wir, wenn wir die Werte in (42) einsetzen, das von F. H. Müller (loc. cit.) angegebene Ergebnis, daß die in h linearen Glieder der Verteilungsfunktion proportional $\frac{1}{\sqrt{N}}$ seien, wie wir schon einmal bemerkten, nicht bestätigen.

In Fig. 7a und b ist die Häufigkeit des Auftretens verschiedener Winkel ϑ gemäß Gl. (42) für den Fall $\frac{h}{H} = 0{,}05$ sowie für $\frac{h}{H} = 0{,}3$ graphisch dargestellt. Die Häufigkeit ist durch die Größe des Abstandes der Kurvenpunkte vom Koordinaten-0-Punkt kenntlich gemacht.

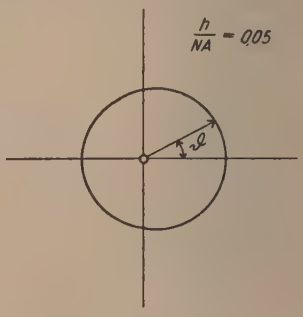


Fig. 7a

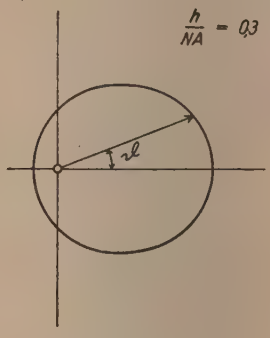


Fig. 7b

Fig. 7. Häufigkeitsverteilung verschiedener Orientierungswinkel der statistischen Fadenelemente bei verschiedenen Werten von $\frac{h}{NA}$. Die Länge der vom 0-Punkt nach den verschiedenen Punkten der eiförmigen Kurve zu ziehenden Geraden ist proportional der Anzahl der bei dem betreffenden Winkel ϑ in die Raumwinkeleinheit weisenden statistischen Fadenelemente. Bei Fig. 7a ist $\frac{h}{NA} = 0{,}05$, bei Fig. 7b gleich 0,3 gewählt.

Bemerkung: Um diese Betrachtung durchzuführen, haben wir anstatt eines aus Z gegeneinander beschränkt drehbaren monomeren Resten aufgebauten Moleküls ein Modell gesetzt, welches aus N statistisch unabhängigen Fadenelementen, je von der mittleren Länge A bestand. Für ein Modell, welches aus N gegeneinander um jeden Winkel frei drehbaren Fadenelementen der festen Länge A, aber aus einfachen (nicht aus zusammengesetzten) statistischen Fadenelementen besteht, gilt die vorstehende Betrachtung einschließlich der Verteilungsfunktion (42) genau. Hiergegen haben

wir im Falle zusammengesetzter statistischer Fadenelemente hervorgehoben, daß (für ein Fadenmolekül, welches aus Z beschränkt gegeneinander drehbaren monomeren Resten aufgebaut ist, und welches wir uns in $\frac{Z}{s} = N$ statistische Fadenelemente unterteilt denken) die Größe s und damit auch N zum Teil willkürlich gewählt werden kann. Auch hat in diesem Falle die Größe A, die Länge des zusammengesetzten statistischen Fadenelementes, nur einen Mittelwert; d. h. A ist keine feste unabänderliche Größe mehr. Infolgedessen ist dann auch der nach (44a) zu berechnende Parameter β von der gewählten Einteilung des Gesamtmoleküls in statistische Fadenelemente abhängig. Der Orientierungsgrad kann dann für dasselbe real vorgegebene Molekül und denselben Wert von h einmal gekennzeichnet werden durch eine verhältnismäßig schlechte Orientierung einer großen Anzahl von statistischen Fadenelementen (wenn s klein gewählt wird), oder durch eine bessere Orientierung einer kleineren Anzahl von statistischen Fadenelementen (wenn s groß, jedoch immer noch $\ll Z$ gewählt wird). Daß diese Willkür oder Unbestimmtheit die Korrektheit des Verfahrens in Wirklichkeit unbehelligt läßt, werden wir daran erkennen, daß die mit der Willkür behafteten Größen N, A und s aus den Endformeln für die am Gesamtmolekül zu beobachtende optische Anisotropie wieder verschwinden, wenigstens solange kleine Dehnungsgrade γ bzw kleine Abstände h in Frage kommen.

Da im Falle hoher Dehnungsgrade γ unter allen Umständen Komplikationen eintreten, ist für die geplante Diskussion des Zusammenhangs zwischen mechanischen und optischen Eigenschaften der Fall kleiner Werte von γ und damit der Fall kleiner Werte von $\frac{h}{NA}$ besonders wichtig. In diesem Falle wird gemäß (44a) praktisch genommen

$$\beta = \frac{3h}{NA} \tag{44b}$$

zu setzen sein. Bei starker Knäuelung bleibt dies auch bei Dehnungen von mehr als 100 Proz., also für die meisten praktisch in Frage kommenden Versuchsbedingungen eine ausgezeichnete Näherung.

Setzen wir diese Näherung in unsere Verteilungsfunktion (42) ein und berücksichtigen gleichzeitig, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Richtung eines bestimmten statistischen Fadenelements in den Winkelbereich ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$, φ und $\varphi + d\varphi$ fällt, von φ unabhängig ist, so erhalten wir für die Anzahl statistischer Fadenelemente, deren Richtungen im Winkelbereich ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ und φ bis $\varphi + d\varphi$ liegen, die Beziehung

$$dN_{\substack{\vartheta,\ \vartheta+d\vartheta \\ \varphi,\ \varphi+d\varphi}} = e^{\alpha}\, e^{\frac{3h}{NA}\cos\vartheta} \cdot \frac{1}{2} \sin\vartheta\, d\vartheta \cdot \frac{d\varphi}{2\pi}. \tag{45}$$

Diese Gleichung gibt uns die Häufigkeit der verschiedenen Orientierungswinkel der statistischen Fadenelemente relativ zu dem Vektor h, welcher den Molekülanfangs- mit dem Molekülendpunkt verbindet, für beliebige (aber gegenüber $N \cdot A$ kleine) Werte des Abstandes h des Molekülanfangs- zum Molekülendpunkt und für beliebige Zahlen N der im Molekül enthaltenen statistischen Fadenelemente.

4. Optische Anisotropie eines einzelnen Fadenmoleküls in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Molekülanfangs- und Endpunkt und in Abhängigkeit von der Anisotropie der statistischen Fadenelemente.

Genau wie im Falle der Kristallitorientierung können wir, nachdem die Richtungsverteilung der statistischen Fadenelemente durch Gl. (42) bzw. (45) festgelegt ist, die optische Anisotropie des betrachteten Gesamtfadens angeben, sobald die Anisotropie des einzelnen statistischen Fadenelementes als bekannt vorausgesetzt wird. Diese Anisotropie des statistischen Fadenelementes definieren wir in Analogie zu den in Abschnitt 2 benutzten Definitionen durch Angabe der Polarisierbarkeiten α_1 und α_2 parallel bzw. senkrecht zur Längsachse des statistischen Fadenelementes.

Der Beitrag zur Polarisierbarkeit des Gesamtmoleküls, welcher von einem statistischen Fadenelement beigesteuert wird, dessen Orientierung durch die Winkel ϑ und φ beschrieben wird, ist dann analog zu Gl. (10) und (11): für die Polarisierbarkeit des Gesamtmoleküls parallel zur Richtung des Vektors h (welcher nach Fig. 5 als in der z-Richtung liegend betrachtet wird):

$$\alpha_{\parallel} = \alpha_1 \cos^2\vartheta + \alpha_2 \sin^2\vartheta \tag{46}$$

und für die Polarisierbarkeit senkrecht zum Vektor h:

$$\alpha_{\perp} = (\alpha_1 - \alpha_2) \sin^2\vartheta \cos^2\varphi + \alpha_2. \tag{47}$$

Die mittlere Polarisierbarkeit des gesamten, aus N statistischen Fadenelementen aufgebauten Moleküls ergibt sich infolgedessen durch Mittelwertbildung für die Richtungen parallel und senk-

recht zum Vektor h analog zu Gleichung (12) und (13):

$$\bar{\alpha}_{\parallel} = \frac{\int\int \alpha_{\parallel} \cdot dN}{\int\int dN} = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} + 2(\alpha_1 - \alpha_2)\frac{\beta^2}{45} \simeq \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} + \frac{2}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)\left(\frac{h}{NA}\right)^2 \quad (46\,a)$$

und

$$\bar{\alpha}_1 = \frac{\int\int \alpha_1\, dN}{\int\int dN} = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} - (\alpha_1 - \alpha_2)\frac{\beta^2}{45} \simeq \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} - \frac{1}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)\left(\frac{h}{NA}\right)^2. \quad (47\,a)$$

Wenn diese mittleren Polarisierbarkeiten der statistischen Fadenelemente gegeben sind, so ist es einfach, auch die Polarisierbarkeit des Gesamtmoleküls anzugeben. Diese wollen wir für die Richtungen parallel und senkrecht zum Vektor h mit γ_1 und γ_2 bezeichnen. Wir haben, um γ_1 und γ_2 zu finden, nur die mittleren Polarisierbarkeiten der statistischen Fadenelemente mit der Zahl N zu multiplizieren. Wir erhalten also für die Gesamtpolarisierbarkeiten des betrachteten gesamten Fadenmoleküls die Beziehungen

$$\gamma_1 = N \cdot \bar{\alpha}_{\parallel} = N\frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} + \frac{2}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)\frac{h^2}{NA^2} \quad (48)$$

und

$$\gamma_2 = N\bar{\alpha}_1 = N\frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{2} - \frac{1}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)\frac{h^2}{NA^2}. \quad (49)$$

Diese Gleichungen geben uns die Gesamtpolarisierbarkeiten des aus N statistischen Fadenelementen bestehenden Gesamtmoleküls, wenn die Gliedlänge A des statistischen Fadenelements sowie dessen Anisotropie $(\alpha_1 - \alpha_2)$ gegeben ist, und zwar in Abhängigkeit von dem klein gegen NA, sonst aber beliebig zu wählenden Abstande h des Molekülanfangspunktes zum Endpunkt.

Die Polarisierbarkeit des Gesamtfadens wird, ähnlich wie die des statistischen Fadenelementes, durch ein Rotationsellipsoid mit der Hauptachse γ_1 und zwei dazu senkrechten gleichwertigen Achsen γ_2 dargestellt. Die mittlere Polarisierbarkeit des Gesamtfadens $\bar{\gamma} = \frac{\gamma_1 + 2\gamma_2}{3}$ ist, wie es sein muß, gleich $N \cdot \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3}$, gleich dem N-fachen der mittleren Polarisierbarkeit des statistischen Fadenelementes. Die Differenz der beiden Polarisierbarkeiten γ_1 und γ_2 ist dagegen gleich

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)\frac{h^2}{NA^2}. \quad (50)$$

Bei genauerer Berechnung, d. h. wenn wir h nicht mehr als sehr klein gegenüber NA annehmen, erhalten wir, indem wir den genaueren Wert (42) in (46a) und (47a) einsetzen[8]):

$$\gamma_1 - \gamma_2 = N(\alpha_1 - \alpha_2)\left[1 - \frac{3}{\beta}\frac{h}{NA}\right] = N \cdot (\alpha_1 - \alpha_2)\left[\frac{3}{5}\left(\frac{h}{NA}\right)^2 + \frac{36}{175}\left(\frac{h}{NA}\right)^4 + \frac{108}{875}\left(\frac{h}{NA}\right)^6 + \cdots\right]. \quad (50\,a)$$

Für viele Zwecke werden wir uns mit der Näherung (50) begnügen können. Dieser Gleichung gemäß hängt die Differenz $\gamma_1 - \gamma_2$ der beiden Polarisierbarkeiten eines gesamten Einzelfadens von der Anisotropie des statistischen Fadenelementes sowie vom Abstand h des Anfangs- und Endpunktes des Gesamtfadens sowie von der Zahl N und der Länge A der statistischen Fadenelemente ab. Die in (48), (49) und (50) vorkommende Größe NA^2 ist, wie man sich aus der Statistik betreffend die Gestalt fadenförmiger Moleküle erinnert [vgl. loc. cit. I und II] nichts anderes als das mittlere Abstandsquadrat $\bar{r}^2$ zwischen Anfangs- und Endpunkt des sich selbst überlassenen Fadenmoleküls. Würden wir also die Mikro- und Makrobrownsche Bewegung des Fadenmoleküls völlig freigeben, so würde der Abstand h zwar dauernden Schwankungen unterliegen, jedoch so, daß der Mittelwert $\bar{h}^2$ gerade gleich NA^2 wird.

Dieser Mittelwert ist, woran weiter erinnert sei, unabhängig davon, in welche Anzahl $N = \frac{Z}{s}$ von statistischen Fadenelementen ein vorgelegtes Z-gliedriges Molekül zwecks Durchführung der Statistik unterteilt wurde. Sind nämlich s_1 und s_2 zwei mögliche, d. h. genügend große Werte des Unterteilungsfaktors s, so gelten für die zugehörigen Mittelwerte $\bar{A}_1^2$ und $\bar{A}_2^2$ die Beziehungen:

$$\bar{A}_1^2 = s_1 l^2 \cdot \frac{1 + \cos\beta'}{1 - \cos\beta'} \text{ bzw. } \bar{A}_2^2 = s_2 l^2 \frac{1 + \cos\beta'}{1 - \cos\beta'},$$

(l ist die Länge des monomeren Restes im vorgelegten Z-gliedrigen Molekül, β' die Abweichung

[8]) Die Einzelwerte von γ_1 bzw. γ_2 wären dabei:

$$\gamma_1 = N\left[\frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} + \frac{2}{3}(\alpha_1 - \alpha_2)\left(1 - \frac{3}{\beta}\frac{h}{NA}\right)\right] \quad (50\,b)$$

$$\gamma_2 = N\left[\frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} - \frac{1}{3}(\alpha_1 - \alpha_2)\left(1 - \frac{3}{\beta}\frac{h}{NA}\right)\right] \quad (50\,c)$$

des Valenzwinkels zwischen zwei aufeinanderfolgenden monomeren Resten von 180°). Es gilt infolgedessen tatsächlich

$$N_1\overline{A_1^2} = \frac{Z}{s_1} s_1 l^2 \frac{1+\cos\beta'}{1-\cos\beta'} = N_2 A_2^2 = \\ = \frac{Z}{s_2} s_2 l^2 \frac{1+\cos\beta'}{1-\cos\beta'},$$

d. h. es ist $\overline{NA^2}$ unabhängig von der gewählten Unterteilung des Fadens. Dieses Ergebnis überträgt sich somit auf die Beziehungen (48) bis (50); d. h.: die Anisotropie eines Moleküls, dessen Abstand h zwischen Anfangs- und Endpunkt vorgegeben wird, ist unabhängig von der Art und Weise, wie der Gesamtfaden, zwecks Durchführung der Statistik, in statistisch unabhängige Fadenelemente zerlegt worden ist.

An Stelle von (50) können wir also auch setzen

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)\frac{h^2}{r_1^2}. \qquad (51)$$

Aus dieser Formel sind nun tatsächlich alle zwecks Durchführung der Statistik mehr oder weniger willkürlich eingeführten Größen verschwunden.

a b

Fig. 8. In einem Medium, in welchem die Molekülfäden sich gegenseitig durchdringen, werden durch Verhakung oder Brückenbildung (Vulkanisation!) einzelne Fixpunkte geschaffen. Diese Punkte führen praktisch genommen keine Brownsche Bewegung aus, während die zwischen diesen Punkten liegenden Fadenteile in der Brownschen Bewegung nicht gehemmt sind. Die Fixpunkte gelangen bei Dehnung der Substanz in eine neue, durch die vorherige Lage der Fixpunkte und den Dehnungsgrad bestimmte Lage. (Übergang von Fig. 8a in 8b.)

Haben wir es mit einer hochpolymeren Substanz zu tun, in welcher zunächst die Mikro- und Makrobrownsche Bewegung aller Molekülfäden ganz frei gewesen war, und in welcher nachträglich durch Verhakung und Vernetzung eine Fixierung bestimmter Punkte erfolgte, so haben die zwischen je zwei Fixierungspunkten verlaufenden Fäden im Mittel die statistische Knäuelgestalt (Fig. 8a). Für diese Fäden oder Fadenstücke muß annähernd die hier durchgeführte Statistik gelten, denn es sind die Endpunkte festgehalten, wogegen die zwischen den Endpunkten befindlichen Fadenteile infolge Mikrobrownscher Bewegung ihre Konstellation weitgehend ändern können. Im ungedehnten Zustand einer kautschukartigen hochelastischen Substanz haben wir es demnach mit Fäden zu tun, für welche $\overline{h^2} = NA^2 = \overline{r_1^2}$ ist.

Gemäß (50) und (51) bedeutet dies, daß man den im ungedehnten Zustand in den Substanzen vorliegenden Fadenmolekülen im Mittel je eine Anisotropie der Polarisierbarkeit zuordnen kann von der Größe

$$\gamma_{10} - \gamma_{20} = (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \frac{3}{5}, \qquad (52)$$

indem nach dem Gesagten

$$\gamma_{10} = N\frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} + \frac{2}{5}(\alpha_1 - \alpha_2) \qquad (52a)$$

$$\gamma_{20} = N\frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} - \frac{1}{5}(\alpha_1 - \alpha_2) \qquad (52b)$$

ist.

Es ist von größtem Interesse, daß nach (52) die Anisotropie der Polarisierbarkeit des Gesamtfadens (bezogen auf die Richtung parallel bzw. senkrecht zur Richtung des Abstandes von Molekülanfangs- und Endpunkt) einfach gleich $\frac{3}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)$ ist, also gleich $\frac{3}{5}$ von der optischen Anisotropie $(\alpha_1 - \alpha_2)$ des einzelnen statistischen Fadenelementes. Sie ist nicht nur unabhängig von der Art und Weise, wie die Zerlegung des Z-gliedrigen Moleküls in statistische Elemente erfolgte, sondern überhaupt unabhängig von der Größe des Fadenmoleküls. Verdoppeln wir beispielsweise die Kettengliederzahl Z, also das Molekulargewicht des Gesamtfadens, so wird die Länge des Vektors h, welche den Molekülanfangspunkt mit dem Molekülendpunkt verbindet, um einen Faktor $\sqrt{2}$ vergrößert, unter der Voraussetzung, daß dem Molekül Gelegenheit gegeben wird, immer seine statistisch wahrscheinlichste Gestalt anzunehmen [siehe Gl. (30) und das vorhin

Gesagte]. Trotz oder gerade wegen dieser gleichzeitigen Vergrößerung von Z und h besitzt dann das vergrößerte Molekül wiederum dieselbe Anisotropie $\gamma_{10} - \gamma_{20}$ wie das ursprüngliche Molekül. Jede weitere Vergrößerung der Kettengliederzahl Z hat also, falls nur immer dem Molekül die Möglichkeit gegeben wird, die statistisch wahrscheinlichste Gestalt aufzusuchen, keinen Einfluß auf die Anisotropie $\gamma_{10} - \gamma_{20}$.

Dieses Ergebnis gestattet es, auch über die Größe der Differenz $\alpha_1 - \alpha_2$, d. h. über den Unterschied der Polarisierbarkeiten des einzelnen statistischen Fadenelements, gewisse weitere Aussagen zu machen.

Für den Fall, daß ein Fadenmolekül aus genau gleichartigen, voneinander unabhängigen und einfachen statistischen Fadenelementen von der Länge A und der Anisotropie $\alpha_1 - \alpha_2$ aufgebaut wird, haben wir gesehen, daß bei der statistischen Aneinanderreihung dieser Elemente ein Fadenmolekül entsteht, das, wenn es seine wahrscheinlichste Gestalt annehmen kann, eine Anisotropie $\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)$ besitzt. Diese Anisotropie ist also etwas kleiner als die des einzelnen statistischen Fadenelementes, aus dem das Gesamtmolekül aufgebaut wurde, und diese Anisotropie bleibt nachher bei weiterer Vergrößerung des Moleküls konstant.

Falls wir das Fadenmolekül durch Aneinanderfügen von monomeren Resten, die voneinander statistisch nicht ganz unabhängig sind, aufbauen, haben wir gesehen, daß wir uns das statistische Fadenelement dadurch konstruieren müssen, daß wir s monomere Reste zu einem zusammengesetzten statistischen Fadenelement zusammenfassen, und wir haben gesehen, daß die Zahl s bis zu einem gewissen Grade willkürlich war. Nach dem eben Gesagten müssen wir erwarten, daß wir bei Wahl eines genügend großen Wertes für s gewissermaßen ein kleines Fadenmolekül als statistisches Fadenelement erhalten und daß die optische Anisotropie dieses statistischen Elementes bei einer etwaigen weiteren Vergrößerung von s nicht mehr geändert wird. Die optische Anisotropie $\alpha_1 - \alpha_2$ eines solchen zusammengesetzten statistischen Fadenelementes wird nach dem Gesagten größer sein als die optische Anisotropie $\alpha_1' - \alpha_2'$ des monomeren Restes, und zwar wird sie etwas kleiner sein als $s_0 \cdot (\alpha_1' - \alpha_2')$, wenn s_0 die untere Grenze der zulässigen s-Werte bedeutet. Die optische Anisotropie wird, wenn die Monomeren unter dem vorgeschriebenen Valenzwinkel aneinandergefügt werden, zunächst zunehmen, um später einem Grenzwert zuzustreben. s_0 und damit die Anisotropie des statistischen Fadenelementes wird um so größer sein, je sperriger das Molekül gebaut ist, je schlechter die freie Drehbarkeit ist und je näher der Valenzwinkel zwischen aneinander sich anschließenden monomeren Resten an 180° liegt. So wird s_0 voraussichtlich bei Polystyrol größer als bei Kautschuk sein.

Ein Paradoxon tritt bei dieser Betrachtungsweise auf: die Anisotropie des zusammengesetzten statistischen Elementes wird gleich $\alpha_1 - \alpha_2$ und, wenn s über einen bestimmten Betrag hinaus vergrößert wird, von der Größe von s unabhängig. Infolgedessen müßte erwartet werden, daß auch das gesamte Z-gliedrige Fadenmolekül die Anisotropie $\alpha_1 - \alpha_2$ besitzen wird, während es gemäß Gl. (50) oder (52) nur die Anisotropie $\frac{3}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)$ besitzen sollte. Die Ursache und Auflösung dieses Paradoxons ist darin zu suchen, daß beim zusammengesetzten statistischen Fadenelement auch nach Wahl von s eine feste Länge A des einzelnen statistischen Elementes (im Gegensatz zum Falle des einfachen statistischen Elementes) nicht mehr existiert. Infolgedessen kann sich der Zahlenfaktor beim Übergang von (50) zu (52) ändern, je nachdem für A^2 in (50) das Quadrat der wahrscheinlichsten oder der mittleren Länge des zusammengesetzten Fadenelementes oder aber der Mittelwert des Quadrates dieser Länge gesetzt wird. Man überlegt sich qualitativ, daß das beschriebene Paradoxon durch diese Unterscheidung von A^2 und $(|\overline{A}|)^2$, auf die wir in den bisherigen Rechnungen nicht eingegangen sind, seine Auflösung findet[9]).

5. Dehnungsdoppelbrechung kautschukähnlicher Substanzen.

Die Doppelbrechung, welche die einzelnen Fadenmoleküle zufolge der von ihnen freiwillig angenommenen statistischen Gestalt zeigen müssen, macht sich an einer aus Fadenmolekülen bestehenden hochelastischen Substanz, solange diese sich im ungedehnten Zustande befindet, nicht bemerkbar, indem die Richtungen $\vec{h}$ vom Molekülanfangspunkt zum Molekülendpunkt in der ungedehnten Substanz selbst wieder stati-

[9]) Bei Berechnung des Mittelwertes der beiden Polarisierbarkeiten auf Grund von (50) haben wir sinngemäß im Zähler den Mittelwert von h^2, also $\overline{h^2}$ zu setzen, im Nenner dagegen gemäß der gegebenen Ableitung den Mittelwert $(|\overline{A}|)^2$.

stisch nach allen Raumrichtungen gleichmäßig verteilt sind.

Wir nehmen nun an, daß sich pro Volumeneinheit eine große Anzahl G von Fadenmolekülen befinden, und wir nehmen der Einfachheit halber an, daß sie alle zunächst die statistisch wahrscheinlichste Gestalt und demgemäß die in Gl. (52) angegebene Anisotropie $\gamma_{10} - \gamma_{20}$ besitzen. Die Richtungen der Vektoren h (vom Anfangs- zum Endpunkt der einzelnen Fadenmoleküle), beschreiben wir durch Angabe der Winkel Θ und Φ, wobei Θ der Winkel zwischen dem Vektor h und der ζ-Achse eines neuen Koordinatensystems ξ, η, ζ bedeutet; Φ bedeutet, analog zu φ in Fig. 1, den Winkel, welchen die Projektion des Vektors h auf die ξ—η-Ebene mit der ξ-Achse einschließt. In der Richtung ζ soll nachher eine Dehnung der elastisch festen Substanz vorgenommen werden. Die Aussage, daß die Vektoren h in der ungedehnten Substanz statistisch verteilt seien, bedeutet, in Analogie zu Gl. (31), daß die Anzahl von Vektoren h, deren Richtungswinkel zwischen den Grenzen Θ bis $\Theta + d\Theta$ und Φ bis $\Phi + d\Phi$ liegen, gleich ist.

$$dG_{\substack{\Theta, \Theta + d\Theta \\ \Phi, \Phi + d\Phi}} = \frac{1}{4\pi} G \sin\Theta \, d\Phi \, d\Theta. \qquad (53)$$

Nehmen wir jetzt eine Dehnung der elastischen Substanz um den Dehnungsgrad γ in Richtung der ζ-Achse vor, so erkennen wir leicht, daß einerseits die Orientierung der Vektoren h, andererseits aber auch deren Länge geändert wird. Ein Punkt, welcher vor der Dehnung die Koordinaten ξ, η, ζ besessen hatte, wird, wenn wir wieder $1 + \gamma = \alpha$ setzen, nach der Dehnung [analog zu (2)] die Koordinaten

$$\left.\begin{aligned} \xi' &= \frac{\xi}{\sqrt{\alpha}} \\ \eta' &= \frac{\eta}{\sqrt{\alpha}} \\ \xi &= \xi \cdot \alpha \end{aligned}\right\} \qquad (54)$$

besitzen. Fäden, deren Vektor h vor der Drehnung in der ζ-Richtung wies, haben diese Orientierung auch noch nach erfolgter Dehnung, erfahren aber hinsichtlich des Vektors h eine Längenänderung von h auf $h(1 + \gamma)$. Fäden, deren Vektor h in der ξ—η-Ebene lag, behalten ebenfalls ihre Orientierung und erfahren hinsichtlich des Vektors h eine Kompression von h auf $\frac{h}{\sqrt{1+\gamma}}$. Bei Fäden, deren Vektor h durch die Winkel Θ und Φ gekennzeichnet war, bleibt allgemein der Winkel Φ erhalten, während der Winkel Θ (analog zu Gl. (4)] überführt wird in

$$\Theta' = \operatorname{arc\,tg}(\alpha^{-3/2} \operatorname{tg}\Theta). \qquad (55)$$

Gleichzeitig geht bei diesen Fäden der Betrag des Vektors h über in

$$h' = \sqrt{\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2} = \sqrt{h^2 \frac{\alpha^{3/2}}{\alpha^{-3/2}\cos^2\Theta' + \alpha^{3/2}\sin^2\Theta'}}. \qquad (56)$$

Im allgemeinen wird also mit der Dehnung sowohl eine Änderung der Orientierung der Fadenachse (der Vektoren h) als auch eine Änderung der Länge der Vektoren h und damit eine Änderung der Eigendoppelbrechung $\gamma_1 - \gamma_2$ des Fadenmoleküls (Gl. 51) verbunden sein (Fig. 9).

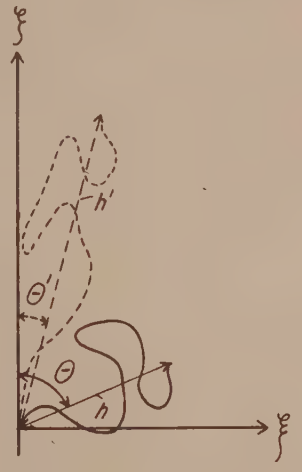


Fig. 9. Überführung eines Vektors der Länge h aus der Orientierung Θ in einen Vektor von geänderter Länge h' und geänderter Orientierung Θ'.

Wenn wir die Doppelbrechung im gedehnten Zustande finden wollen, so müssen wir daher mit zwei Dingen rechnen: es ist erstens die Richtungsverteilung der Vektoren h nach der Dehnung nicht mehr durch (53) gegeben, sondern analog zu Gl. (6) durch

$$dG_{\substack{\Theta', \Theta' + d\Theta' \\ \Phi, \Phi + d\Phi}} = \frac{G}{4\pi} \frac{\alpha^{3/2} \sin\Theta' \, d\Phi \, d\Theta'}{[\alpha^{-3/2}\cos^2\Theta' + \alpha^{3/2}\sin^2\Theta']^{3/2}}. \qquad (57)$$

Zweitens ist die Anisotropie der Moleküle, deren Vektoren h nach der Dehnung in der Richtung Θ' liegen, nicht mehr durch (52) gegeben, sondern durch die Beziehung

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)\frac{h'^2}{NA^2}. \qquad (58)$$

Die Einzelwerte der Polarisierbarkeiten γ_1 und γ_2 des Fadens parallel und senkrecht zum Vektor h finden wir analog zu (58) dadurch, daß wir in (48) und (49) h^2 durch h'^2 (gemäß [56)] ersetzen.

Der Beitrag eines nach der Dehnung mit dem Vektor h' in der Richtung Θ' liegenden Fadenmoleküls zur Polarisierbarkeit $\beta_\perp$ der Gesamtsubstanz parallel zur Dehnungsrichtung (zur Richtung ζ) wird daher analog zu Gl. (10) und (11) bzw. zu Gl. (46) und (47) gegeben sein durch

$$\beta_\parallel = \gamma_1 \cos^2\Theta' + \gamma^2 \sin^2\Theta' \qquad (59)$$

und der Beitrag zur Polarisierbarkeit $\beta_\perp$ senkrecht zur Dehnungsrichtung durch

$$\beta_\perp = (\gamma_1 - \gamma_2)\sin^2\Theta'\cos^2\Phi + \gamma_2. \qquad (60)$$

Nachdem wir nach (57) die Häufigkeit der verschiedenen Winkelstellungen und gemäß (58) die Doppelbrechung jedes einzelnen, in einer vorgegebenen Winkelstellung befindlichen Fadenmoleküls kennen, ist es nicht schwierig, die mittleren Polarisierbarkeiten $\overline{\beta}_\parallel$ und $\overline{\beta}_\perp$ der Gesamtheit der Fadenmoleküle parallel und senkrecht zur Dehnungsrichtung anzugeben. Ganz analog zu Gl. (12) und (13) bzw. zu (46a) und (47a) erhalten wir nämlich

$$\overline{\beta}_\parallel = \frac{\int\limits_{\Theta'}\int\limits_{\Phi} \beta_\parallel \cdot dG(\Theta', \Phi)}{\int\limits_{\Theta'}\int\limits_{\Phi} dG(\Theta', \Phi)} \qquad (61)$$

und

$$\beta_\perp = \frac{\int\limits_{\Theta'}\int\limits_{\Phi} \beta_\perp\, dG(\Theta', \Phi)}{\int\limits_{\Theta'}\int\limits_{\Phi} dG(\Theta', \Phi)}. \qquad (62)$$

Das Integral im Zähler von (61) lautet beispielsweise, ausführlicher geschrieben, wenn wir $\beta_\parallel$ aus (59) und die dort vorkommenden Größen γ_1 und γ_2 aus (48) und (49) (unter Ersetzen von h^2 durch h'^2) und ferner $dG(\Theta', \Phi)$ aus (57) einsetzen:

$$\int\limits_{\Theta'}\int\limits_{\Phi} \left\{\left[N\frac{\alpha_1+2\alpha_2}{3} + \frac{2}{5}(\alpha_1-\alpha_2)\frac{h'^2}{NA^2}\right]\cos^2\Theta' + \left[N\frac{\alpha_1+2\alpha_2}{3} - \frac{1}{5}(\alpha_1-\alpha_2)\frac{h'^2}{NA^2}\right]\sin^2\Theta'\right\} \frac{G}{4\pi}\,\frac{\alpha^{3/2}\sin\Theta'\,d\Phi\,d\Theta'}{[\alpha^{-1}\cos^2\Theta' + \alpha^{3/2}\sin^2\Theta']^{3/2}}.$$

Hierin wäre noch h'^2 aus (56) einzusetzen und dann über Θ' von 0 bis π und über Φ von 0 bis 2π zu integrieren. Die Ausrechnung ergibt für den Ausdruck (61), also für die mittlere Polarisierbarkeit des Einzelfadens parallel zur Dehnungsrichtung:

$$\overline{\beta}_\parallel = N\frac{\alpha_1+2\alpha_2}{3} + \frac{2}{15}(\alpha_1-\alpha_2)\frac{h^2}{NA^2}\left(\alpha^3 - \frac{1}{\alpha}\right) \qquad (63)$$

und für die mittlere Polarisierbarkeit senkrecht zur Dehnungsrichtung:

$$\overline{\beta}_\perp = N\frac{\alpha_1+2\alpha_2}{3} - \frac{1}{15}(\alpha_1-\alpha_2)\frac{h^2}{NA^2}\left(\alpha^3 - \frac{1}{\alpha}\right). \qquad (64)$$

Für die weitere Diskussion dieser Gleichungen können wir noch berücksichtigen, daß h^2, der Mittelwert des Quadrates des Abstandes zwischen Molekül-Anfangspunkt und -Endpunkt im ungedehnten Zustande, gleich NA^2 ist und daß ferner α zur Abkürzung für $1+\gamma$ gesetzt war [Gl. (54) und (3)]. Für kleine Werte des Dehnungsgrades γ erhalten wir daher aus (63) und (64):

$$\overline{\beta}_\parallel = N\frac{\alpha_1+2\alpha_2}{3} + \frac{2}{5}(\alpha_1-\alpha_2)\gamma \qquad (65)$$

und

$$\overline{\beta}_\perp = N\frac{\alpha_1+2\alpha_2}{3} - \frac{1}{5}(\alpha_1-\alpha_2)\gamma. \qquad (66)$$

In (65) und (66) ist die mittlere Polarisierbarkeit der Fadenmoleküle in der auf den Dehnungsgrad γ gebrachten Substanz für die Richtungen parallel und senkrecht zur hervorgebrachten Dehnung in Abhängigkeit von γ angegeben.

Die Differenz dieser beiden mittleren Polarisierbarkeiten ist [nach (65) und (66)]:

$$\overline{\beta}_\parallel - \overline{\beta}_\perp = \frac{3}{5}(\alpha_1-\alpha_2)\cdot\gamma. \qquad (67)$$

Wir sehen, daß diese Differenz einfach proportional γ und proportional der Differenz der Polarisierbarkeiten $\alpha_1 - \alpha_2$ des einzelnen statistischen Fadenelementes ist. Von der Gliederzahl N und damit auch von der Kettengliederzahl Z ist die Differenz $\overline{\beta}_\parallel - \overline{\beta}_\perp$ nicht mehr abhängig.

Für diese Differenz der mittleren Polarisierbarkeiten eines gesamten Fadenmoleküls in der auf den Dehnungsgrad γ gebrachten hochelastischen Substanz können wir auf Grund von (52) auch schreiben:

$$\overline{\beta}_\parallel - \overline{\beta}_\perp = (\gamma_{10} - \gamma_{20})\cdot\gamma. \qquad (68)$$

Hiernach ist die genannte Differenz einfach das Produkt des Dehnungsgrades γ mit der mittleren Differenz $\gamma_{10} - \gamma_{20}$ der Polarisierbarkeiten, welche die Fadenmoleküle vor der Dehnung auf Grund ihrer freiwillig angenommenen statistischen Gestalt besessen hatten.

Wir vergleichen jetzt dieses Ergebnis mit dem bei der Kristallitorientierung gefundenen [Gl. (20)]:

$$\overline{\delta}_\parallel - \overline{\delta}_\perp = \frac{3}{5}(\delta_1 - \delta_2)\cdot\gamma. \qquad (20)$$

Auch dort war γ der Dehnungsgrad, der dem Medium aufgeprägt wurde, $\delta_1 - \delta_2$ war die Diffe-

renz der Polarisierbarkeiten jedes einzelnen in dem Medium enthaltenen Kristallits und $\bar{\delta}_\parallel - \bar{\delta}_\perp$ war analog zu $\bar{\beta}_\parallel - \bar{\beta}_\perp$ die Differenz der mittleren Polarisierbarkeiten des Einzelkristallits (auf Grund der beim Dehnungsgrade γ erzwungenen Kristallitorientierung).

Wir können dem Ergebnis (68) auf Grund dieses Vergleichs eine besonders einleuchtende und anschauliche Deutung geben:

Würden die im ungedehnten Zustande vorhandenen bereits etwas anisotropen Fadenmoleküle (Anisotropie $\gamma_{10} - \gamma_{20}$) bei Erzeugung des Dehnungsgrades γ nur teilweise orientiert, so hätten wir im gedehnten Zustande eine mittlere Anisotropie pro Fadenmolekül im Betrage von $\frac{3}{5}(\gamma_{10} - \gamma_{20})\,\gamma$ zu erwarten. Erhalten wir im Gegensatz hierzu gemäß Gl. (68) die Anisotropie $(\gamma_{10} - \gamma_{20}) \cdot \gamma$, so heißt dies offenbar:

$^3/_5$ von der im gedehnten Zustande beobachteten Anisotropie $\bar{\beta}_\parallel - \bar{\beta}_\perp$ ist durch die beim Dehnen erzwungene Orientierung der vorher statistisch, d. h. nicht orientierten Fadenachsen (Vektoren h) hervorgerufen worden, während die restlichen $^2/_5$ der beobachteten Anisotropie davon herrühren, daß die Fadenmoleküle beim Dehnen nicht nur orientiert, sondern selber gestreckt, teilweise entknäuelt wurden.

Wir werden fast, aber nicht ganz dasselbe Zahlenverhältnis im nachstehenden Abschnitt bei der Diskussion der mechanischen Rückstellkraft wieder finden.

Es ist vielleicht gut, noch daran zu erinnern, daß die Beziehungen (67), (68) und (20) nur bei kleinem Dehnungsgrade γ gelten und daß die Ergebnisse der daran angeknüpften Diskussion entsprechend auf kleine Dehnungsgrade zu beschränken sind. Die angegebenen Formeln gestatten (durch Berücksichtigung weiterer Glieder der Reihenentwicklungen), die Diskussion auf den Fall größerer Dehnungsgrade γ auszudehnen[10]).

Die im Anschluß an die Beziehungen (67), (68) und (20) gemachten Bemerkungen übertragen sich fast wörtlich von der hier zur Diskussion gestellten Anisotropie der Polarisierbarkeiten auf die Anisotropie der Brechungsindizes.

Analog zu den Beziehungen (21) bis (24) können wir ja von der Anisotropie der Polarisierbar-

[10]) Für den Fall der Kristallorientierung ist das Ergebnis durch Gleichung (16) und (26) wiedergegeben und in Fig. 3 bildlich dargestellt worden.

Zur Berechnung der entsprechenden genaueren Ausdrücke für die Fadenmoleküle müssen wir nur bei der Ermittlung von $\beta_\parallel$ und $\beta_\perp$ aus (59) und (60) die auch für größere Dehnungsgrade gültigen Werte von γ_1 und γ_2 aus (50a), (50b) und (50c) einsetzen. Die so zu findenden genaueren Werte von $\beta_\parallel$ und $\beta_\perp$ sind dann bei den Mittelwertbildungen (61) und (62) zu verwerten. Wir erhalten in solcher Weise

$$\bar{\beta}_\parallel - \bar{\beta}_\perp = (\alpha_1 - \alpha_2)\left[\frac{1}{5}\left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha}\right)\frac{\bar{h}^2}{NA^2} + \frac{36}{175}\frac{1}{15}\frac{1}{N}\left(6\alpha^4 + 2\alpha - \frac{8}{\alpha^3}\right)\frac{\bar{h}^4}{N^2A^4} + \frac{108}{875}\frac{1}{35}\frac{1}{N^2}\left(10\alpha^6 + 6\alpha^3 - \frac{16}{\alpha^3}\right)\frac{\bar{h}^6}{N^3A^6} + \ldots\right].$$

Nach früher Gesagtem können wir $\bar{h}^2 = NA^2$ setzen; entsprechend ist $\bar{h}^4 = \frac{5}{3}N^2A^4$; $\bar{h}^6 = \frac{35}{9}N^3A^6$.

Durch Einsetzen dieser Zahlen erhalten wir offenbar

$$\bar{\beta}_\parallel - \bar{\beta}_\perp = (\alpha_1 - \alpha_2)\left[\frac{1}{5}\left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha}\right) + \frac{4}{175}\frac{1}{N}\left(6\alpha^4 + 2\alpha - \frac{8}{\alpha^3}\right) + \frac{12}{875}\frac{1}{N^2}\left(10\alpha^6 + 6\alpha^3 - \frac{16}{\alpha^3}\right) + \ldots\right]. \quad (67a)$$

Diese Formel dürfte für Fadenmoleküle mit einfachen statistischen Fadenelementen mit beträchtlicher Genauigkeit bis zu sehr hohen Dehnungsgraden γ gültig sein (γ ist gleich $\alpha - 1$). Für Fadenmoleküle mit zusammengesetzten statistischen Fadenelementen wird sie nicht genau gelten, für einen allgemeinen Überblick aber ausreichen. Man sieht zunächst in (67a), daß in dem Ausdrucke $\beta_\parallel - \beta_\perp$ (für die durch die Dehnung im Mittel am einzelnen Faden hervorgebrachte Anisotropie) Glieder vorkommen, welche von der (als groß vorauszusetzenden) Gliederzahl N abhängen, wobei die von N abhängigen Summanden aber nur für sehr große Werte von α, also für sehr hohe Dehnungsgrade γ (wo $\gamma = \alpha - 1$ ist) eine Rolle spielen. Im Zusammenhang damit erkennt man weiter, daß sich wegen des hohen Wertes von N die Gl. (67a) (für beliebige Werte von α) praktisch genommen reduziert auf

$$\bar{\beta}_\parallel - \bar{\beta}_\perp = (\alpha_1 - \alpha_2)\left[\frac{1}{5}\left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha}\right) + \frac{24}{175}\frac{1}{N}\cdot\alpha^4 + \frac{24}{175}\frac{1}{N^2}\alpha^6\right]. \quad (67b)$$

Dies heißt, wenn wir noch $\alpha = 1 + \gamma$ in vorstehende Beziehung eingesetzt denken: für kleine Dehnungsgrade γ ist $\bar{\beta}_\parallel - \bar{\beta}_\perp = (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \frac{3}{5} \cdot \gamma$ (Gleichung 67); für größere Werte des Dehnungsgrades γ ist α gegenüber α^2 vernachlässigbar usw., und es wird dann

$$\bar{\beta}_\parallel - \bar{\beta}_\perp = (\alpha_1 - \alpha_2)\frac{1}{5}\gamma^2.$$

Für sehr große Werte des Dehnungsgrades γ treten hierzu noch Glieder, welche proportional γ^4 und γ^6 sind (nämlich $\frac{24}{175}\frac{1}{N}\cdot\gamma^4$ und $\frac{24}{175}\frac{1}{N^2}\gamma^6$) und erst diese Summanden sind von der Gliederzahl N abhängig.

keiten mit Leichtigkeit zur optischen Doppelbrechung übergehen, und wir erhalten sogleich, analog zu (25) für die Differenz der Brechungsindizes $n_\parallel - n_\perp$ der auf dem Dehnungsgrade γ befindlichen hochelastischen Substanz:

$$n_\parallel - n_\perp = \frac{2\pi}{15} \frac{(n^2+2)^2}{n} G (\alpha_1 - \alpha_2) \gamma \quad (69)$$

oder

$$n_\parallel - n_\perp = \frac{2\pi}{9} \frac{(n^2+2)^2}{n} G (\gamma_{10} - \gamma_{20}) \gamma. \quad (70)$$

n ist wieder der gewöhnliche Brechungsindex der Substanz (im ungedehnten Zustande), G die Zahl von Fadenmolekülen pro Kubikzentimeter, γ der Dehnungsgrad $\left(\frac{\Delta \mathfrak{L}}{\mathfrak{L}}\right)$, und es sind, um es zu wiederholen, α_1 und α_2 die Polarisierbarkeiten des statistischen Fadenelementes, γ_{10} und γ_{20} die Anisotropie des einzelnen Gesamtfadens, wenn derselbe seine wahrscheinlichste Gestalt angenommen hat.

6. Die mechanische Rückstellkraft kautschukähnlicher Stoffe.

Bereits im Abschnitt 2 dieser Arbeit haben wir im Falle eines Mediums, in welches Kristallite eingebettet sind, die elastische Rückstellkraft besprochen. Dort rührte sie davon her, daß die Kristallite beim Dehnen des Mediums teilweise orientiert werden und daß sie ein kinetisches Bestreben zeigen, aus dem orientierten Zustande in den Zustand der regellosen Verteilung zurückzukehren. Von W. Kuhn war (loc. cit. III) gezeigt worden, daß bei einem Medium, welches G-Kristallite pro Kubikzentimeter enthält, beim Dehnungsgrade γ ein der Orientierung der Kristallite entsprechender Entropieanteil

$$S_{Orient} = -\frac{9}{10} G k \gamma^2 \quad (71)$$

pro Kubikzentimeter Substanz auftritt. Daraus ergab sich als Rückstellkraft, herrührend von der Kristallitorientierung in dyn/cm², die bereits in Formel (8) mitgeteilte Beziehung.

$$\mathfrak{K}_{Orient} = \frac{9}{5} G k T \cdot \gamma. \quad (8)$$

Eine ähnliche Betrachtung ist loc. cit. II (zeitlich vor der Betrachtung des Mediums mit orientierbaren Kristalliten) auch für Substanzen durchgeführt worden, welche Fadenmoleküle enthalten, die bei der Dehnung in eine unwahrscheinliche Konstellation übergeführt werden.

Die quantitative Ermittlung der mechanischen Rückstellkraft erfolgte loc. cit. II dadurch, daß die Wahrscheinlichkeit der beim Dehnungsgrade γ vorhandenen Konstellationen ermittelt und daß (nach dem Boltzmannschen Ansatze) der Logarithmus dieser Wahrscheinlichkeit, mit der Boltzmannschen Konstante k multipliziert, gleich der Entropie gesetzt wurde. Das genaue Bild, welches dabei für die Aufstellung des Wahrscheinlichkeitsansatzes benützt wurde, war dabei im wesentlichen dasselbe, jedoch in einzelnen Punkten etwas abweichend von dem in der vorliegenden Arbeit zur Ermittlung der Dehnungsdoppelbrechung benutzten Bilde. Wenn wir daher zwischen der Dehnungsdoppelbrechung und der mechanischen Rückstellkraft genaue Beziehungen herleiten wollen, ist es günstig, die Betrachtung über die mechanische Rückstellkraft auf genau dieselbe modellmäßige Vorstellung wie die Betrachtung über die Dehnungsdoppelbrechung zu gründen, auch wenn die Abänderung der Zahlfaktoren an sich nicht groß ist.

Bei Ermittlung der Entropie im gedehnten Zustande wurde loc. cit. II folgendermaßen vorgegangen: es wurde zunächst festgestellt, daß beim Dehnen der Abstand h vom Molekülanfangspunkt zum Molekülendpunkt eine Änderung erfährt, wobei diese Änderung von der Orientierung des Vektors h (der loc. cit. II mit r_1 bezeichnet wurde) abhängt. Zwecks Mittelung über die verschiedenen Orientierungen, welche das Molekül zur Dehnungsrichtung einnehmen kann, wurde loc. cit. II der Einfachheit halber das Mittel aus den Änderungen von h genommen, welche sich ergeben, wenn 2 Moleküle mit ihren Vektoren h senkrecht und eines parallel zur Dehnungsrichtung orientiert ist. Der dieser Änderung von h (damals mit r_1 bezeichnet) entsprechende Entropieanteil war

$$S_{h,\,Dehnung} = -\frac{3}{2} k \cdot G \cdot \gamma^2, \quad (72)$$

wobei G die Anzahl der pro cm³ enthaltenen Fadenmoleküle bedeutet. Diese Entropieänderung entspricht einer durchschnittlichen, durch den Dehnungsgrad γ bewirkten Änderung des Betrages von h^2 auf $h^2 (1 + \gamma^2)$. Auf Grund der im vorstehenden angegebenen Verteilungsfunktion (57) und der Beziehung (56), welche die den verschiedenen Winkelrichtungen entsprechenden Längenänderungen des Vektors h genau angibt, ist es leicht, den einem Dehnungsgrade γ entsprechenden Mittelwert $\overline{h'^2}$ genau zu berechnen. Diese Berechnung bestätigt das Ergebnis $\overline{h'^2} = \overline{h^2} (1 + \gamma^2)$ und damit den Ausdruck (72) für den der durchschnittlichen Längenänderung von h bei der Dehnung entsprechenden Entropieanteil.

Bei der Art und Weise, wie $S_{h,\,Dehnung}$ loc. cit. II berechnet wurde, kam ein Entropie-

anteil, welcher die bei der Dehnung erfolgende teilweise Orientierung der Vektoren h berücksichtigt hätte, nicht in Frage. An Stelle einer Berücksichtigung einer Orientierung der Vektoren h wurde das Bild zugrunde gelegt, daß außer dem Vektor h auch die Querdimension der Fadenmoleküle (loc. cit. II mit r_2 und r_3 bezeichnet) je nach ihrer Orientierung zur Dehnungsrichtung bei Vornahme der Dehnung eine Dilatation oder Kontraktion erfahren. Dies läuft natürlich auf eine gewisse Bindung der Brownschen Bewegung des zwischen Fadenanfangspunkt und Fadenendpunkt liegenden Fadenknäuels hinaus, eine Bindung, welche modellmäßig durchaus möglich ist, welche aber dem im vorigen Abschnitt zur Ermittlung der optischen Doppelbrechung benutzten Bilde nicht ganz entspricht. Wenn wir für die Rückstellkraft und die optische Doppelbrechung dasselbe Bild benutzen wollen, müssen wir annehmen, daß für die Bewegung des zwischen Molekülanfangs- und -endpunkt liegenden Fadens außer der Festlegung der beiden Fadenendpunkte keine einschränkenden Bedingungen existieren. Es sind infolgedessen die loc. cit. II für die Änderung der Längen r_2 und r_3 berechneten Entropieanteile beim jetzt beobachteten Bilde zu streichen; dafür ist aber ein Entropieanteil für die beim Dehnen erfolgende teilweise Orientierung der Vektoren h zu berücksichtigen. Dieser Orientierungsanteil ist, da ja die mit der Orientierung erfolgende teilweise Dehnung in (72) schon berücksichtigt ist, einfach gleich dem bereits für die Kristallite berechneten Orientierungsanteil, also gleich (71).

Für die aus Fadenmolekülen bestehende Substanz erhalten wir daher die durch einen Dehnungsgrad γ bewirkte Entropieänderung als Summe von (71) und (72)

$$S = S_{h,\,Orient} + S_{h,\,Dehnung} = -\frac{9}{10} G k \gamma^2 + \\ + -\frac{3}{2} G k \gamma^2 = -\frac{24}{10} G k \gamma^2. \tag{73}$$

Genau wie loc. cit. II und loc. cit. III ergibt sich aus diesem Ausdruck für die Entropie, unter Berücksichtigung davon, daß $\frac{\partial U}{\partial \gamma} = 0$ ist, als mechanische Rückstellkraft $\mathfrak{K}$:

$$\mathfrak{K} = -T \frac{\partial S}{\partial \gamma} = \frac{24}{5} G k \gamma. \tag{74}$$

Entsprechend den verschiedenen Entropieanteilen können wir sie zerlegen in einen Orientierungsanteil $\mathfrak{K}_{h,\,orient}$ (für die teilweise Orientierung der Vektoren h beim Dehnen der Substanz) und einen eigentlichen Dehnungsanteil (für die durchschnittliche Längenänderung der Vektoren h beim Dehnen)

$$\mathfrak{K}_{h,\,Orient} = \frac{9}{5} G k T \cdot \gamma \tag{75}$$

$$\mathfrak{K}_{h,\,Dehnung} = 3 G k T \gamma. \tag{76}$$

7. Beziehungen zwischen mechanischer Rückstellkraft und optischer Anisotropie.

Wir bemerken, daß bei der aus Fadenmolekülen bestehenden hochelastischen Substanz bei schwacher Dehnung das Verhältnis des Orientierungsanteils zum eigentlichen Dehnungsanteil (der mechanischen Rückstellkraft) nach (75), (76) gleich ist

$$\frac{\mathfrak{K}_{h.\,Dehnung}}{\mathfrak{K}_{h,\,Orient}} = 3 \cdot \frac{5}{9} = \frac{5}{3}, \tag{77}$$

während wir im Anschluß an Gl. (68) festgestellt hatten, daß der Dehnungsanteil zum Orientierungsanteil der optischen Anisotropie der gedehnten Substanz gleich war

$$\frac{(n_\parallel - n_\perp)_{h,\,Dehnung}}{(n_\parallel - n_\perp)_{h,\,Orientierung}} = \frac{(\bar{\beta}_\parallel - \bar{\beta}_\perp)_{Dehnung}}{(\beta_\parallel - \beta_\perp)_{Orientierung}} = \frac{\frac{2}{5}}{\frac{3}{5}} = \frac{2}{3}. \tag{78}$$

Der Vergleich von (77) und (78) zeigt, daß sich die bei der Dehnung erfolgende Längenänderung des Vektors h auf die mechanische Rückstellkraft verhältnismäßig stärker als auf die optische Anisotropie auswirkt.

Wir erhalten eine andere Formulierung dieser selben Aussage, wenn wir auf Grund von (70) und (78) setzen:

$$(n_\parallel - n_\perp)_{h,\,Dehnung} = \frac{4\pi}{45} \frac{(n^2+2)^2}{n} G (\gamma_{10} - \gamma_{20}) \gamma \tag{79}$$

und

$$(n_\parallel - n_\perp)_{h,\,Orient} = \frac{2\pi}{15} \frac{(n^2+2)^2}{n} G (\gamma_{10} - \gamma_{20}) \gamma \tag{80}$$

und durch Division von (76) durch (79) bzw. von (75) durch (80) bilden

$$\left(\frac{n_\parallel - n_\perp}{\mathfrak{K}}\right)_{h,\,Dehnung} = \frac{4\pi}{3 \cdot 45} \frac{(n^2+2)^2}{n} (\gamma_{10} - \gamma_{20}) \frac{1}{kT}$$

und (81)

$$\left(\frac{n_\parallel - n_\perp}{\mathfrak{K}}\right)_{h,\,Orientierung} = \frac{2\pi}{27} \frac{(n^2+2)^2}{n} (\gamma_{10} - \gamma_{20}) \frac{1}{kT}. \tag{82}$$

$\gamma_{10} - \gamma_{20}$ ist, woran erinnert sei, die Differenz der Polarisierbarkeiten eines gesamten Fadenmoleküls im ungedehnten geknäuelten Zustande.

Der Zahlenfaktor von (81) ist nun tatsächlich

nur gleich $\frac{2}{5}$ von dem Zahlenfaktor von (82) und dies bedeutet: wenn dieselbe optische Anisotropie einmal nur durch Längenänderung des Vektors h der Fadenmoleküle, ein anderes Mal nur durch Orientierung des Vektors h erzeugt würde, so wäre die dafür notwendige Zugkraft im ersten Falle 2,5 mal größer als im zweiten und das heißt ja tatsächlich: die Längenänderung des Vektors h wirkt sich auf die mechanische Rückstellkraft verhältnismäßig stärker als auf die optische Anisotropie aus.

Der Vollständigkeit halber sei noch darauf hingewiesen, daß die Beziehung (82) einschließlich des Zahlenkoeffizienten mit der Beziehung (27) gleichbedeutend ist. Tatsächlich ist in (27) die Größe $\delta_1 - \delta_2$ die Differenz der beiden Polarisierbarkeiten des einzelnen Kristallits, in Gl. (82) $\gamma_{10} - \gamma_{20}$ die Differenz der beiden Polarisierbarkeiten des einzelnen Fadenmoleküls (parallel und senkrecht zum Vektor h).

Für die kinetische Deutung der mechanischen Rückstellkraft und der optischen Doppelbrechung kann die hier durchgeführte Aufteilung der Effekte in solche, die von der Orientierung, und solche, die von der Streckung des Vektors h herrühren, von Interesse sein. Praktisch und experimentell wird sie sich aber nicht nachweisen lassen.

Für die praktische Gegenüberstellung mit der Erfahrung wird es also zweckmäßiger sein, die Beziehungen (69) und (74) zu benutzen. Indem wir diese beiden Beziehungen durcheinander dividieren, erhalten wir analog zu (27), (81) und (82):

$$\left(\frac{n_\parallel - n_\perp}{\mathfrak{K}}\right)_{Gesamt} = \frac{\pi}{36}\frac{(n^2+2)^2}{n}(\alpha_1 - \alpha_2)\frac{1}{kT}. \qquad (83)$$

In dieser Gleichung wird die an einer aus statistisch geknäuelten Fadenmolekülen bestehenden hochelastischen Substanz beim Dehnen insgesamt entstehende Doppelbrechung (Differenz der Brechungsindizes parallel und senkrecht zur Dehnungsrichtung) quantitativ mit der zur Erzeugung der Dehnung pro cm² Querschnitt benötigten Kraft $\mathfrak{K}$ verglichen. Wir erhalten das bereits in der Einleitung mitgeteilte, den experimentellen Befunden von Rossi u. a. entnommene Ergebnis, daß der Quotient aus Doppelbrechung und dehnender Kraft weitgehend unabhängig von speziellen Eigenschaften der Substanz, insbesondere von der Größe und der Anzahl der in der Substanz enthaltenen Fadenmoleküle und damit vom Elastizitätsmodul der hochelastischen Substanz unabhängig ist. Die Substanzeigenschaften gehen nur insofern ein, als der genannte Quotient proportional $\alpha_1 - \alpha_2$, d. h. proportional der Anisotropie der Polarisierbarkeit des statistischen Fadenelementes der Substanz ist. Solange das statistische Fadenelement dasselbe bleibt und solange die Doppelbrechung und die elastische Rückstellkraft nur durch Orientierung und Streckung (Entknäuelung) der Fadenmoleküle bedingt ist, bleibt der Quotient unabhängig von der Kettengliederzahl Z.

Es bestätigt sich also, daß die Größe $\frac{n_\parallel - n_\perp}{\mathfrak{K}}$ z. B. im Falle des Kautschuks vom Vulkanisierungsgrad unabhängig sein muß. Verschiedene Kautschuksorten, welche sich durch den Vulkanisierungsgrad und demgemäß durch die Größe G (Zahl der Fadenstücke pro cm³) und demgemäß wiederum durch den Elastizitätsmodul unterscheiden, müssen also hinsichtlich der Größe $\frac{n_\parallel - n_\perp}{\mathfrak{K}}$ übereinstimmen.

Nach den Angaben der eingangs zitierten Literatur war nun für Kautschuk der Wert $\frac{n_\parallel - n_\perp}{\mathfrak{K}}$ übereinstimmend für verschiedene Kautschuksorten, d. h. für verschiedene Vulkanisierungsgrade, ungefähr gleich $2 \cdot 10^{-10}$.

Wir sind daher in der Lage, die Differenz der Polarisierbarkeiten α_1 und α_2 des statistischen Fadenelementes von Kautschuk durch Einsetzen der Zahlenwerte in (83) numerisch zu berechnen. Wir können hierbei für n, den Brechungsindex von ungedehntem Kautschuk, ungefähr den Zahlenwert $n = 1{,}5$ setzen, für kT ungefähr den Zahlenwert $4 \cdot 10^{-14}$. Wir erhalten dann aus (83)

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_{Kautschuk} \simeq 73 \cdot 10^{-25}.$$

Außer Messungen an Kautschuk liegen Messungen über die Dehnungsdoppelbrechung auch an einigen weiteren Substanzen vor, in allen Fällen mit dem Ergebnis, daß $\frac{n_\parallel - n_\perp}{\mathfrak{K}}$, also die Doppelbrechung geteilt durch die sie erzeugende Kraft pro cm², für Präparate verschiedenen Polymerisationsgrades für jede Serie von homologen Substanzen übereinstimmt. Aus den in der Literatur angegebenen Werten von $\frac{n_\parallel - n_\perp}{\mathfrak{K}}$ (vgl. F. H. Müller, loc. cit., insbesondere S. 176) erhalten wir durch Einsetzen in Gl. (83) die in Tabelle II zusammengestellten Werte von $\alpha_1 - \alpha_2$ (Anisotropie der Polarisierbarkeit der statistischen Fadenelemente).

Tabelle II. Differenz der Polarisierbarkeiten α_1 und α_2 der statistischen Fadenelemente, berechnet auf Grund experimenteller Daten mit Hilfe von Gl. (83).

Substanz	$\alpha_1 - \alpha_2$
Kautschuk	$73 \cdot 10^{-25}$
Polyvinylchlorid	$26 \cdot 10^{-25}$
Polyakrylsäureester	$28 \cdot 10^{-25}$
Polystyrol	$-180 \cdot 10^{-25}$

Wir vergleichen diese Zahlenwerte mit der Anisotropie $\alpha_1 - \alpha_2$ der Polarisierbarkeiten einzelner Moleküle, wie sie z. B. aus Messungen über die Polarisation des Streulichtes an Dampf organischer Stoffe experimentell ermittelt wurde. Diese Zahlen betragen beispielsweise für Äthylen $\alpha_1' - \alpha_2' = 20 \cdot 10^{-25}$, für Isopropyl-Keton $70 \cdot 10^{-25}$. Der Vergleich zeigt, daß die Zahlen der Tabelle II im ganzen etwas oberhalb der Zahlenwerte liegen, welche für isolierte einzelne Moleküle gelten, und wir stellen fest, daß gerade dieses Verhalten für die statistischen Fadenelemente fadenförmiger Moleküle zu erwarten ist. Schon am Ende von Abschnitt 4 haben wir ja festgestellt, daß die Anisotropie $\alpha_1 - \alpha_2$ des statistischen Fadenelementes größer sein wird als die Anisotropie $\alpha_1' - \alpha_2'$ des monomeren Restes und etwas kleiner als $s_0 \cdot (\alpha_1' - \alpha_2')$, wenn s_0 die untere Grenze der Anzahl von monomeren Resten ist, die wir uns zwecks Bildung eines statistisch unabhängigen Fadenelementes zusammengefaßt denken müssen. Wir haben weiter darauf hingewiesen, daß s_0 für besonders sperrige Moleküle wie Polystyrol besonders groß ausfallen wird. In diesem Sinne können die Zahlenwerte der Tabelle II sämtlich als sehr plausibel und als wahrscheinlich richtig bezeichnet werden.

Es ist damit gezeigt, daß sowohl die Elastizitätsmodule als auch die mit der Dehnung hochelastischer Stoffe verbundene Doppelbrechung auf eine gemeinsame Ursache, nämlich auf eine teilweise Orientierung der Moleküle und der statistischen Fadenelemente im gedehnten Zustande zurückgeführt werden können und daß eine quantitative Deutung aller Erscheinungen auf dieser gemeinsamen Grundlage möglich ist.

8. Kinetische Vorstellungen über die mechanische Rückstellkraft bei kautschukähnlichen Stoffen.

Die kinetische, durch Wahrscheinlichkeitseffekte bedingte Natur der Kautschukelastizität wurde zuerst von E. Wöhlisch (loc. cit.) erkannt und versuchsweise modellmäßig gedeutet. Das qualitativ von E. Wöhlisch vorgeschlagene Bild entspricht dem von W. Kuhn, loc. cit. III und in der vorliegenden Arbeit in Abschnitt 1 quantitativ diskutierten Modell. Es besteht aus Kristalliten, welche in einem Medium eingebettet sind und die beim Dehnen des Mediums teilweise orientiert werden. Die mechanische Rückstellkraft wird hier durch das kinetische Bestreben der Kristallite, in den Zustand einer ungeordneten Achsenverteilung zurückzukehren, gedeutet.

Anschließend an die Arbeiten von E. Wöhlisch hat insbesondere K. H. Meyer den Gedanken der kinetischen Deutung der Kautschukelastizität aufgegriffen, und er hat an die Stelle des Bildes von E. Wöhlisch das folgende gesetzt[11]): Die Fadenmoleküle werden bei der Dehnung gestreckt und zueinander parallel gerichtet. Da dann die Bindung eines herausgegriffenen monomeren Restes in Richtung der Fadenachse fester als senkrecht dazu ist, sind die harmonischen Schwingungen senkrecht zur Fadenachse intensiver als in der Faden- und Dehnungsrichtung; damit entsteht ein Bestreben des gedehnten Stückes, sich in der Querrichtung zu dilatieren und dieses Bestreben bewirkt, weil das Volumen des Stückes konstant bleibt, die Tendenz zur Kontraktion in der Längsrichtung.

F. H. Müller hat sich in der bereits mehrmals genannten Arbeit (loc. cit.) dieser Auffassung von K. H. Meyer angeschlossen, und er hat versucht, dasselbe durch quantitative Betrachtungen zu stützen. Aus diesem Grunde wollen wir hier, insbesondere deshalb, weil die Argumente durch F. H. Müller eine hinreichende Präzisierung erfahren haben, zu diesem Problem in Kürze Stellung nehmen:

1. Nach F. H. Müller ist der einzeln in der Kette gebundene monomere Rest als anisotroper Resonator zu betrachten. Entsprechend der stärkeren Bindung in Richtung der Kette ist die Bindungskonstante und damit die Schwingungsfrequenz für Bewegungen in der Kettenrichtung höher, die Schwingungsamplitude aber kleiner als für Schwingungen senkrecht dazu. F. H. Müller erkennt richtig, daß der durch den schwingenden Resonator in einer bestimmten Richtung pro Sekunde übertragene Impuls proportional der in dem betreffenden Freiheitsgrade vorhandenen mittleren kinetischen Energie ist. F. H. Müller nimmt dann willkürlicherweise an, daß die mittlere kinetische Energie des Resonators für Schwingungen senkrecht zur Kette gleich

[11]) K. H. Meyer, Susich und Valkó, Kolloid-Z. 59, 208 (1932). Siehe auch die Polemik, Kolloid-Z. 97, 105 (1941).

$\frac{kT}{2}$, für Schwingungen in Richtung der Kette dagegen gleich 0 sei. Diese Annahme muß als unhaltbar bezeichnet werden, denn für jeden Freiheitsgrad, von dem die Energie quadratisch abhängt, ist die mittlere Energie bei der Temperatur T gleich $\frac{kT}{2}$, also auch für die Schwingungen längs der Kette, unabhängig von deren Frequenz.

Bei extrem hoher Schwingungsfrequenz können allerdings gewisse Freiheitsgrade einfrieren; es ist aber keine Rede davon, daß die Richtigkeit der Wahrscheinlichkeits-Betrachtungen betreffend Gestalt und Orientierung der Fadenmoleküle und damit die Frage nach der mechanischen Rückstellkraft und der optischen Doppelbrechung etwa davon abhängig wäre, ob das Produkt aus Schwingungsfrequenz und Planckscher Konstante für die longitudinale Schwingung eines Kettenteilchens größer oder kleiner als kT ist. Die Statistik der Molekülgestalt und Orientierung bleibt in allen Fällen dieselbe, also auch die kinetische Deutung.

2. Nach K. H. Meyer und F. H. Müller soll die Zusammenziehungstendenz des gedehnten Kautschukstückes die Folge eines Bestrebens der Moleküle sein, sich quer zur Längsrichtung auszubreiten. Um das Unbefriedigende an dieser Auffassung zu zeigen, betrachten wir ein in einer Flüssigkeit eingebettetes Fadenmolekül (beispielsweise Kautschuk in Benzol). (Fig. 10.) Das eine Ende des Fadenmoleküls sei am Boden des Gefäßes starr befestigt (Punkt A), das andere dagegen an einem verschiebbaren Stempel P. Ist der Molekülendpunkt vom Molekülanfangspunkt weit entfernt, so wird, da das Fadenmolekül die Tendenz aufweist, in eine wahrscheinliche Konstellation überzugehen, eine Kraft auf den Stempel P ausgeübt, im Sinne einer Zusammenziehung des Fadenmoleküls. Es ist nun keine Rede davon,

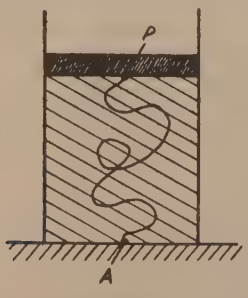


Fig. 10. Ein in einer Flüssigkeit eingebettetes Fadenmolekül, dessen Enden bei A und P festgehalten werden, übt infolge der Tendenz zum Übergang in eine wahrscheinlichere Konstellation eine Zugkraft auf P aus.

daß die Zusammenziehungstendenz des Fadens davon herrühren würde, daß der Faden in der zur Richtung AP senkrechten Richtung nicht genügend Bewegungsfreiheit hätte. Er kann im Gegenteil seine Querdimensionen beliebig ändern. Trotzdem wirkt auf den Stempel P dieselbe, und zwar quantitativ dieselbe Kraft, wie wenn der Faden anstatt in Benzol in elastisch festem Kautschuk eingebettet wäre. Die mit der Zusammenziehung des Fadens verbundene Vergrößerung der mittleren Querausdehnung ist daher kinetisch für die in der Dehnungsrichtung auftretende elastische Rückstellkraft nicht verantwortlich zu machen.

Überhaupt ist es nicht möglich, einen Zug in der Längsrichtung des gedehnten Stückes durch noch so starke Impulse senkrecht zu dieser Richtung kinetisch zu deuten: wenn ich noch so stark in horizontaler Richtung auf eine Wand drücke, kann ich damit keine Bewegung in der Vertikalen hervorrufen, es sei denn, daß ich den Mechanismus angebe, wie aus dem Horizontaldruck eine Kraft in der Vertikalen erzeugt wird. Die Fig. 10 zeigt, daß der vertikale Zug auch ohne den Horizontaldruck existiert und daher kinetisch nicht durch den letzteren gedeutet werden kann.

3. Die Betrachtungen der vorstehenden Abschnitte, insbesondere die des Abschnittes 6, haben gezeigt, daß wir die elastische Rückstellkraft mit der Orientierung der Vektoren h einerseits, mit einer Längenänderung derselben Vektoren andererseits in Zusammenhang bringen können. Im Sinne dieser Betrachtungen ist es berechtigt zu sagen, daß die Rückstellkraft kinetisch mit Schwenkungen der Molekülachse als ganzer bzw. mit Schwenkungen der Achsen der statistischen Fadenelemente in Zusammenhang gebracht werden dürfen. Es ist auch klar, daß durch solche Schwenkungen kinetisch sowohl ein Zug in der Längsrichtung als auch ein Druck in der Querrichtung erzeugt werden kann. Zu einem gewissen Grade nähert sich damit die kinetische Deutung der elastischen Rückstellkraft wieder der ursprünglich von E. Wöhlisch vorgeschlagenen Deutung, wenn sie auch mit jener nicht ganz identisch ist.

Im übrigen ist es, insbesondere was den Teil der Rückstellkraft betrifft, der mit der Längenänderung des Vektors h zusammenhängt, sachlich gleichbedeutend, ob wir sagen: dem Fadenmolekül wohnt eine kinetische Tendenz inne, aus der unwahrscheinlichen in die wahrscheinliche Konstellation zurückzukehren und es hämmert auf seine Umgebung kinetisch in entsprechendem Sinne los, oder ob wir sagen: die statistischen Fadenelemente

sind im gedehnten Zustande teilweise orientiert und zeigen das Bestreben, sich zu desorientieren. Da nämlich die Orientierung der statistischen Fadenelemente eine Funktion der Größe des Vektors h ist, und umgekehrt [Gleichungen (42) bis (44)] ist die eine dieser Aussagen die Folge der andern, und es wäre nicht angebracht, die eine als richtig, die andere als unrichtig zu bezeichnen.

Unrichtig ist es dagegen, wenn man versucht, die elastische Rückstellkraft dadurch zu erklären, daß die mittlere kinetische Energie des Molekülfadens oder einzelner seiner Teile für bestimmte Freiheitsgrade größer als für andere wäre. Das wäre ebenso unrichtig, wie wenn man den teilweisen Übertritt eines Gases aus einem gasgefüllten in einen evakuierten Hohlraum, bzw. den Gasdruck in der entsprechenden Richtung durch eine besonders große kinetische Energie der Moleküle in Richtung des Diffusionsgefälles deuten würde. Als Entropieeffekt ist sowohl die elastische Rückstellkraft der hochelastischen Substanz als auch der Gasdruck als auch der Konzentrationsausgleich durch Diffusion in einer Lösung darauf zurückzuführen, daß gewisse Bewegungsrichtungen in der Substanz deswegen häufiger vorkommen, weil gewisse a priori gleich wahrscheinliche Gebiete besonders stark besetzt sind, während in andern a priori ebenso wahrscheinlichen Gebieten ein relatives Vakuum herrscht.

Zusammenfassung.

Im Anschluß an frühere quantitative Betrachtungen von W. Kuhn wird außer der kinetischen Rückstellkraft auch die optische Anisotropie in Abhängigkeit vom Dehnungsgrade bestimmt, zunächst für eine Substanz, in welcher längliche Kristallite verteilt sind und beim Übergang zum gedehnten Zustande teilweise orientiert werden. Das Verhältnis der optischen Doppelbrechung zur mechanischen Rückstellkraft (dyn/cm²) erweist sich dabei als unabhängig von der Anzahl der pro cm³ der Substanz vorhandenen Kristallite sowie unabhängig von deren Größe.

Anschließend hieran werden die analogen Probleme behandelt für eine Substanz, welche aus statistisch geknäuelten und statistisch orientierten Fadenmolekülen besteht.

Zu diesem Zwecke wird zunächst die Winkelverteilung der statistischen Fadenelemente eines einzelnen Fadenmoleküls in Abhängigkeit vom Abstand h zwischen Molekülanfangs- und Molekülendpunkt für den Fall, daß die Brownschen Bewegungen der zwischen Anfangs- und Endpunkt liegenden Fadenteile vollständig frei sind, quantitativ durch eine statistische Betrachtung ermittelt. Ferner wird die optische Anisotropie eines derartigen Einzelfadens, dessen Anfangs- und Endpunkt festgehalten wird, in Abhängigkeit von diesem Abstande h sowie in Abhängigkeit von der Anisotropie des einzelnen statistischen Fadenelementes festgestellt.

Bei Substanzen, die aus solchen Fadenmolekülen aufgebaut sind, wird sowohl die beim Dehnen auftretende mechanische Rückstellkraft als auch die optische Anisotropie einesteils auf eine beim Dehnen erfolgende teilweise Orientierung der Vektoren h, andernteils auf eine Längenänderung der Vektoren h beim Dehnen zurückgeführt. Der relative Anteil, mit dem die Orientierung der Vektoren h einerseits, die Längenänderung der Vektoren h andererseits am Gesamteffekt beteiligt ist, ist verschieden, wenn wir das eine Mal die Dehnungsdoppelbrechung, das andere Mal die elastische Rückstellkraft betrachten.

In Übereinstimmung mit aus der Literatur entnommenen experimentellen Befunden zeigt sich, daß das Verhältnis der optischen Doppelbrechung $n_\parallel - n_\perp$ zu der diese erzeugenden dehnenden Kraft $\mathfrak{K}$ (in dyn/cm²) von der Kettengliederzahl Z der die Substanz aufbauenden Fadenmoleküle (Vulkanisationsgrad im Falle von Kautschuk) unabhängig ist.

Zum Schlusse werden die kinetischen Vorstellungen, welche zur Deutung der mechanischen Rückstellkraft kautschukähnlicher Stoffe vorgeschlagen wurden, diskutiert. Es wird dabei auf den statistisch-wahrscheinlichkeitsmäßigen Charakter der elastischen Rückstellkraft hingewiesen im Gegensatz zu Ansätzen, nach denen diese Kraft durch ungleiche Verteilung der mittleren kinetischen Energie auf die den Fadenteilen zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade erklärt werden sollte.

Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.

Eine Wärmewirkung auf die Gelatine.

Von Raphael Ed. Liesegang (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen am 15. Oktober 1942)

In meinem Beitrag zum zweiten Band der Kolloid-Zeitschrift war von der Gelatose die Rede, d. h. von einer beim Abkühlen nicht mehr Gallerte bildenden Gelatinelösung, welche diesen Zustand beim längeren Erhitzen einer gewöhnlichen wässerigen Gelatinelösung auf mehr als 100° C erhält. Eine mehr als 30proz. Lösung ist kaltflüssig. Es wurde darnach bestätigt, daß gewisse Schutzkolloidwirkungen der Gelatine durch diese Vorbehandlung nicht vermindert, sondern sogar verstärkt werden.

Die umgekehrte Wirkung tritt ein, wenn man trockne Gelatine auf über 100° C erhitzt. Die Löslichkeit in heißem Wasser wird dann erschwert oder gar verhindert. F. Hofmeister[1]), der dieses an einer auf 130° C erhitzten Gelatine beobachtete, nahm an, daß Gelatine durch Wasseraufnahme in das Kollagenmolekül entsteht[2]) und daß bei der trocknen Erhitzung eine Rückverwandlung in Kollagen eintritt. Zweimal begegnete mir diese Erscheinung in der Technik: Eine englische Fabrik klagte 1890 über heiße Flecken in den photographischen Trockenplatten. Jene Stellen waren AgBr-frei. Ungequollene Gelatineteilchen waren dort eingelagert. Es war Pulvergelatine verwendet worden. Beim Mahlen war örtlich so hohe Temperatur entstanden, daß die Umwandlung erfolgte. Der zweite Fall betraf die Herstellung eines Kondensatorpapiers. Nach Auftrag einer Suspension von Aluminiumpulver in Gelatinelösung war dieses durch einen Friktionskalander gegangen. Infolge der sehr starken Reibung war die Gelatineschicht über 100° C erhitzt worden und hatte dadurch die Umwandlung erlitten. Die Schicht überstand kurze Behandlung mit kochendem Wasser.

Hofmeisters Deutungsversuch ist 1907 von A. Emmet[3]) verworfen worden. Er fand, daß der durch Erhitzung aus Gelatine entstandene Stoff durch Trypsin verdaut wird, Kollagen dagegen nicht. Mit dieser Verneinung der Reversibilität scheint die Frage für die Wissenschaft an Bedeutung verloren zu haben; denn es ist nur wenig darüber veröffentlicht worden. Es ist W. Graßmann[4]) entgangen, daß er ganz entscheidend in diese Frage eingegriffen hat, indem er nachwies, daß die durch Behandlung mit heißem Wasser auf $^1/_3$ ihrer ursprünglichen Länge geschrumpfte Kollagenfaser durch Trypsin verdaut wird, während natives Kollagen davon nicht angegriffen wird. Der Einwand von Emmet war also beseitigt.

Mich beschäftigte die Frage, ob eine wenig viskose „schlechte" Gelatine durch kürzere Wärmebehandlung so verändert werden könne, daß sie höher viskose Lösungen gäbe. Für die Technik war es von geringerer Bedeutung, ob eine Verwandtschaft mit dem Kollagen vorliegt oder nicht. Dieses Ziel wurde bisher nicht erreicht. Aber es ergab sich dabei ein Effekt, der wissenschaftlich nicht ohne Bedeutung ist.

Achtstündige Behandlung von lufttrocknen Gelatinefolien im Trockenschrank bei 130° C macht sie unlöslich in heißem Wasser. Sie vertragen selbst kurzes Sieden. Bei wesentlich kürzerer Vorbehandlung entstand nicht die gewünschte Sorte, die sich z. B. erst bei 60° C löst, sondern ein Teil löste sich schon bei tieferer Temperatur, während ein Teil kollagenähnlich unlöslich war. Das zeigte sich besonders stark bei einem geringwertigen Perlenleim, der unbehandelt eine wenig viskose Lösung gegeben hatte. Es erhielten sich Kapseln von unlöslicher Gelatine, während der Rest sich leicht löste. Die Umwandlung beginnt in ihrer vollen Stärke an der Peripherie und schreitet dann nur sehr langsam ins Innere vor.

Feines Pulvern der Gelatine ändert daran grundsätzlich nichts. Herabsetzung der Temperatur auf 100° C hatte die gleiche Wirkung, nur mußten ihr die Folien bis zu zwei Tagen ausgesetzt werden. (Nebenbei sei die Dickenzunahme bei eintägiger Quellung in kaltem Wasser erwähnt: Folie trocken 0,3 mm dick, unbehandelt gequollen 2,2 mm. 32 Stunden bei 100° C 1,6 mm, 48 Stunden bei 100° C 1,0 mm.)

Dieses sehr langsame Vordringen der Wärmewirkung ins Innere ist ein Gegenstück zu dem, was H. Kappel und G. F. Hüttig[5]) bei der Austreibung von CO_2 aus $CaCO_3$ durch Erhitzen

[1]) F. Hofmeister, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **2**, 299 (1878).

[2]) O. Gerngroß (1925) rechnete allerdings nicht mit einer Hydratisierung, sondern nur mit einer Desaggregierung des Kollagens.

[3]) A. Emmet, J. biol. Chemistry **3**, 33 (1907).

[4]) W. Graßmann, Kolloid-Z. **77**, 205 (1936).

[5]) H. Kappel und G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **91**, 117 (1940).

beobachtet haben. Gegenüber dem Innern ist an der Oberfläche „gewissermaßen ein Überschuß an Wärme" vorhanden. Die viel raschere Abgabe der CO_2 aus der äußeren Schicht „ist in der Hauptsache nicht von der Wärmeleitung und Diffusion, sondern von der pro Zeiteinheit zugeflossenen Wärmemenge abhängig". — Das wird auch für die Gelatine gelten.

Trypsin löst sowohl in rein wässeriger wie in alkalischer Lösung die unbehandelte und behandelte Gelatine fast gleich rasch. Das braucht nach den Feststellungen von Graßmann nicht dagegen zu sprechen, daß bei dem vorbehandelten ein hitzeverändertes Kollagen vorliegt[6]). Zuweilen entsteht dieses auch als dünnes Häuchen an der Oberfläche von stärkeren Gelatine- oder Leimlösungen, die lange unbewegt heiß gestanden hatten. Das Häutchen ist durch Umrühren nicht mehr in Lösung zu bringen. In diesem Fall liegen die Verhältnisse verwickelter als bei der Erhitzung trockner Gelatine, weil der Effekt von Ramsden (1894) hinzukommen wird. — Nach Abschluß des Schriftstücks erschien eine Arbeit von L. Gombay[7]), aus welcher eine Bestätigung der Feststellung abgeleitet werden kann, daß der Umwandlungsvorgang von außen nach innen sehr langsam erfolgt, und daß der Übergang des Umgewandelten zur verbliebenen ursprünglichen Form ein sprunghafter ist. Gombay zieht seine Schlüsse nicht aus Lösungs-, sondern aus Quellungsversuchen. Wenn er sagt, daß bei der Erhitzung der Folien auf 150° C nicht nur Entwässerung, „sondern auch eine Veränderung der Struktur der Gelatinefolien" eintritt, so kommt es darauf an, ob er ihn auch ins molekulare Gebiet hinein angewandt wissen will, d. h. ob er auch eine Umwandlung der Gelatine in Kollagen als eine Strukturangelegenheit auffaßt.

[6]) Man wird dabei auch erinnert an die Rückverwandlung von Hydratzellulose in native Zellulose durch Erhitzen der ersteren in wasserfreiem Glyzerin auf 250° C, welche K. H. Meyer 1938 und T. Kubo 1940 gelang. Nach K. Heß 1941 genügen schon 200° C.

Zusammenfassung.

Die beim Erhitzen lufttrockner Gelatine beim Erhitzen auf über 100° C eintretende Umwandlung in eine kollagenähnliche Substanz erfolgt sprunghaft von außen nach innen.

[7]) L. Gombay, Kolloid-Z. **100**, 350 (1942).

Aus dem Hygienischen Institut der Hansestadt Hamburg (Direktor: Prof. Dr. K. Süpfle †).

Über die Geschwindigkeit einiger Kapillarbewegungen.

Von Karl Schultze (Hamburg). (Eingegangen am 3. August 1942)

Die Bewegungen von Flüssigkeiten, die durch die Oberflächenspannung in Kapillarsystemen hervorgerufen werden, besitzen erhebliche Geschwindigkeiten, wenn in diesen Systemen fortlaufend gleichbleibende Krümmungsradien vorhanden sind. Dies zeigten schon die Untersuchungen von Decharmes am Aufstieg in Glaskapillaren. In Faserstoffen, Böden u. dgl., in Systemen also, in denen die Beträge der Radien und Abstände auf engem Raume häufig und stark wechseln und die Krümmungen ebenso oft vom positiven in den negativen Sinn wie zurück umschlagen, sind diese Geschwindigkeiten, wie dies ja aus früheren Untersuchungen in dieser Zeitschrift bekannt ist, meist nur verhältnismäßig gering. Bei ihnen ist der Aufstieg aus zahlreichen Einzelbewegungen zusmmengesetzt, denn er hat ständig um ein Überbrücken ungünstiger Krümmungen und Abstände zu kämpfen. Die Einzelbewegung ist auch hier, soweit sie durch gleichbleibende Krümmungen und Abstände hervorgerufen wird, von Sekundenschnelle. Es verschiebt sich aber der Beginn jedes Einzelvorganges, der erst nach Beendigung anderer eintreten kann, denn jede neue Wasseroberfläche, Meniskus oder Meniskusarme, dient dem Wasser im ungünstiger gestellten Nachbarsystem als neue Kapillarwand. So kommt es, daß der gesamte Aufstieg eine verhältnismäßig geringe Geschwindigkeit aufzuweisen hat.

Diese kapillaren Aufwärtsbewegungen in einfachen und zusammengesetzten Systemen haben nun das Gemeinsame, daß ihre Anfangsgeschwindigkeit im Verlaufe des Vorganges nachläßt und dem Wert Null zustrebt. Ferner steigen bei ihnen Meniskus und Meniskusarme aufwärts, so daß an ihnen direkt oder indirekt der Bewegungsfortschritt abgelesen werden kann. Das Kapillarsystem ist also zu Beginn ganz oder teilweise leer und wird nun durch die aufsteigende Flüssigkeit erfüllt. Es gibt aber auch Kapillarbewegungen, deren Geschwindigkeitsverteilung völlig anders ist, bei denen eine Aufwärtsbewegung des Meniskus nicht oder nicht im obigen Sinne statt-

findet, und die in einem Zustande beliebiger Flüssigkeitserfüllung, also auch völliger Flüssigkeitserfüllung des Kapillarsystems vor sich gehen.

Als erste ist zu nennen die Kapillarbewegung, die durch Verdunstung reiner Flüssigkeiten in Kapillarsystemen vor sich gehen. Wie ich schon in früheren Untersuchungen[1]) ausführlich beschrieben habe, bilden sich in allen Kapillarräumen, Poren u. dgl., die ja meistens einen unrunden Querschnitt aufzuweisen haben, Meniskusarme aus, die infolge ihrer oft sehr großen Oberfläche den Verdunstungsbetrag stark erhöhen. Hierbei sinkt je nach dem Flüssigkeitsvorrat der Meniskus mehr oder weniger weit in die Tiefe des Kapillarraumes ab, so daß er sehr bald keinen wesentlichen Anteil an der Verdunstung hat. In den Meniskusarmen strömt indessen ständig neue Flüssigkeit aus dem Innern zur Kapillaröffnung, wo sie die verdunstete Flüssigkeit ersetzt. Die absinkende Meniskusflüssigkeit bzw. die absinkende Vorratsflüssigkeit dient somit zur Auffüllung der Meniskusarme. Sind schließlich beide erschöpft, so bleiben nur noch die Meniskusarme übrig. Auch sie trocknen nun aus, jedoch unter Nachsaugung ihrer im Innern befindlichen Flüssigkeitsanteile. An dem Tonkörper von Pukall sind diese Vorgänge schon früher von mir beschrieben worden[2]).

Der Verdunstungsbetrag zu Beginn dieses Vorganges ist solange, als ein Meniskus und noch keine Meniskusarme im eigentlichen Sinne vorhanden sind, so groß, wie es eben diesem Meniskus entspricht. Mit seinem Absinken und der Ausbildung der Meniskusarme steigt der Betrag stark an, und zwar solange an, bis die Länge der Meniskusarme so groß geworden ist, daß keine Austauschbewegungen der dort überstehenden feuchten Luft mit der Außenluft mehr stattfindet. Dagegen nimmt die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsbewegung in den Meniskusarmen in Richtung auf die Kapillaröffnung noch zu, weil dieser Weg ständig schmaler und länger wird. Der Versuch zu einer Berechnung dieser Geschwindigkeit soll hier auf Grund vornehmlich früherer Untersuchungen[3]) gemacht werden. Diese bestanden einerseits in der Beobachtung zeitlichen Absinkens von Menisken in Glaskapillaren verschiedener Querschnittsform, andererseits in der gewichtsmäßigen Verdunstungsbestimmung aus Kapillaren bei verschiedenem, aber gleichbleibendem Meniskusstand unter Zuhilfenahme eines Flüssigkeitsvorratsgefäßes.

Die Flüssigkeitsmenge, die von Meniskusarmen verdunstet, muß sich vom Innern her in dem Querschnitt der Meniskusarme zu deren Spitze bewegen. Man muß also die Größe dieser Querschnitte festzustellen suchen, einmal um die tatsächlich verdunstete Menge zu bestimmen, sodann um die durch sie hindurchströmende Flüssigkeitsmenge errechnen zu können. Steht der Meniskus im Kapillarsystem noch sehr hoch, so muß dessen Verdunstungsbetrag an Hand von Parallelversuchen mit echten Kapillaren gemessen werden. Nicht jeder Meniskusarm kann durch direkte Messung in seiner Querschnittsgröße erfaßt werden. Zur indirekten Bestimmung sucht man die Größe des Meniskus als den größten in den Querschnitt eingeschriebenen Kreis und den durch sein Zurückweichen in das Innere sich bildenden Zylinder herauszuschneiden. Ferner ist bekannt, daß die Meniskusarme im Innern an den Meniskus stoßen, während sie an der Öffnung auf Moleküldicke zusammenschrumpfen. Die Meniskusarme erfüllen also in einiger Entfernung vom Meniskus keineswegs mehr den ganzen Restquerschnitt, der übrigbleibt, wenn man vom Gesamtquerschnitt den eingeschriebenen Zylinder des Meniskusraumes abzieht. Wieviel sie von diesem Restquerschnitt erfüllen, das hängt von der Querschnittsform ab und kann daher sehr verschieden groß sein. Es fragt sich nun, welchen Fehler man begeht, wenn man den Querschnitt zu groß ansetzt. Berechnet man seinen Inhalt als den dritten Teil des Produktes aus Restquerschnitt und Meniskusarmlänge, also zum größten Wert, den er bestenfalls erreichen kann, so ist die jeweils verdunstete Menge zu niedrig und der Querschnitt an fast allen Stellen zu groß, d. h. durch beide Umstände wird die zu berechnende Flüssigkeitsbewegung zu gering errechnet, und zwar ist der Fehler um so größer, je näher der Querschnitt, für den er errechnet ist, dem Meniskus liegt, um so geringer, je näher er der Kapillaröffnung liegt. Da nun aber die Verdunstung nicht nur an der Öffnung, sondern noch weiter im Innern — wenn auch abgeschwächt — vor sich geht, so ist schon ein mehr oder weniger großer Teil der Flüssigkeit für die Querschnitte verloren, die der Öffnung sehr nahe liegen. Daher erscheint der Querschnitt, der auf der Hälfte des Weges zwischen Öffnung und Meniskus liegt, als der für die Bestimmung geeignetste.

In einer an einem Ende verschlossenen Kapillare von elliptischem Querschnitt, der jedoch nur eine starke Krümmung aufwies, befand sich eine wässerige kolloide Lösung von Brillantbenzolblau, jedoch nur so viel, daß der eine Meniskusarm

[1]) Kolloid-Z. **36**, 65 (1925).
[2]) Kolloid-Z. **44**, 120 (1928).
[3]) Kolloid-Z. **39**, 362 (1926).

74 mm lang war. Der Gesamtquerschnitt der Kapillare betrug 2,83 qmm, der Querschnitt der Meniskusarme betrug mikroskopisch gemessen etwa 0,01 qmm. Innerhalb 1140 Minuten verdunsteten 8,49 cmm. Die Schnelligkeit, mit der sich die Flüssigkeit durch einen mittleren Querschnitt des Meniskusarms bewegte, betrug daher 0,745 mm in der Minute.

Kapillare Nr. 620 hatte einen elliptischen Querschnitt von 0,822 qmm. Als der Meniskus des aus ihr verdunstenden Wassers den 9. Millimeter erreichte, betrug die Verdunstungszeit für 1 mm 31 Minuten. Der 9 mm lange zylindrische Raum über den Meniskus errechnete sich zu 2,988 cmm und der Raum über dem Restquerschnitt zu 4,41 qmm. Die erhebliche Größe des letzteren sowie die Querschnittsform machten es wahrscheinlich, daß der Inhalt der beiden Meniskusarme der Berechnung aus $^1/_3$ Grundfläche mal Höhe nahekam, so daß sich der Restraum und damit die außer dem Zylinder verdampfende Wassermenge auf $^2/_3$ jenes Betrages beläuft. Es verdampften 5,928 qmm in $313^1/_4$ Minuten, im 9. Millimeter in 31 Minuten 0,659 qmm. Zu diesem Zeitpunkt betrug der Querschnitt der beiden Meniskusarme zusammen 0,245 qmm. Die Schnelligkeit, mit der sich die Flüssigkeit durch den mittleren Querschnitt bewegte, belief sich daher auf 0,021 mm in der Minute.

Die voll gefüllte Kapillare Nr. 57 vom Querschnitt 1,2 qmm war zu $^7/_{10}$ zylindrisch und besaß einen Meniskusarm. Sie senkte infolge der Verdunstung ihren Meniskus innerhalb 2 mal 24 Stunden um 40 mm. Eine ihr entsprechende, jedoch echte Kapillare senkte ihren Meniskus im gleichen Zeitraum um 7 mm. Da sich erst nach 24 Stunden der Meniskusarm ausbildete, so verdunsteten von diesem am 2. Tag 42,3 cmm, wenn man die begründete Annahme macht, daß der Meniskus einen mittleren Querschnitt von 0,04 qmm besaß. Die Geschwindigkeit des Wassers in ihm betrug somit 0,75 mm in der Minute.

Für die Kapillare Nr. 42 vom Querschnitt 0,22 qmm mit einem Meniskusarm von 0,01 qmm errechnet sich eine Geschwindigkeit von 0,8 mm je Minute. Die Verdunstung vom Meniskusarm betrug 11,27 cmm in den zweiten 24 Stunden.

Die Kapillare Nr. 40 vom Querschnitt 2,8 qmm verdampfte bei einer Meniskusarmlänge von 17 mm je Minute 0,11 mg. Der Querschnitt der Meniskusarme betrug zusammen etwa 0,09 qmm und so errechnet sich die gesuchte Geschwindigkeit auf 0,122 mm in der Minute.

2.

Die zweite Kapillarbewegung, deren Geschwindigkeitsverteilung eine besondere ist, hat sich im Mechanismus des Ausblühens der Salze gezeigt[4]). Salzausblühungen können nur auftreten, wenn Salzlösungen an Stellen ihrer Oberfläche einer bevorzugten Verdunstung ausgesetzt sind. Hierzu ist es keineswegs nötig, daß die Lösungen eine besonders hohe Konzentration aufweisen, sondern es genügen schon geringe Konzentrationen, wenn nur die Verdunstungsgeschwindigkeit so groß ist, daß das Bestreben der Diffusion, Konzentrationen auszugleichen, nicht die Oberhand gewinnt. Mit dem Abscheiden der ersten Kriställchen ändert sich das Kapillarsystem, an das die Lösung grenzt, sei dies nun eine glatte benetzbare Wandung oder ein poröser Körper. Die Wandungen der soeben gebildeten Kristalle treten als neue Kapillarflächen auf, fordern sogleich ihre eigene Kapillarfüllung und wirken so auch auf die Füllung des alten Systems zurück. Durch die enge Berührung mit den Wandungen des alten Systems treten mehr und besonders enge Krümmungen auf. Damit wird Lösung aufwärts gezogen, für deren Vorhandensein anfänglich keine Bedingungen gegeben waren. Die ersten Ausblühungskristalle liegen vornehmlich an der Spitze von Meniskusarmen, weil deren Querschnitt von ungewöhnlicher Kleinheit ist, so daß die Diffusion auf einen sehr geringen Betrag zurückgedrängt ist. Durch den ausgeschiedenen Kristall wächst zwar dieser Querschnitt und damit der Betrag der Diffusion, aber der Kristall würde sich nicht abscheiden, wenn die Diffusion imstande wäre, ihn wieder aufzulösen, was aber durch geringes Nachlassen der günstigen Verdunstungsbedingungen sofort eintreten würde. So bildet die dem alten Meniskusarm abgewandte Seite des Kristalls der Kapillarflüssigkeit, die sich dort in die neuen Krümmungen zieht, besonderen Schutz gegen die Einwirkung der Diffusion. Während sich die Kristalle auf diese Weise vermehren und wachsen und Gebiete überziehen, die bis dahin nicht von der Kapillarflüssigkeit berührt waren, wird ebenso das Kapillarsystem ständig vergrößert. Damit vermehren sich auch die Ansprüche auf Kapillarflüssigkeit; es wird also zunehmend mehr Flüssigkeit gebraucht, um die ständig neu entstehenden Kapillarsysteme zu erfüllen. Vielfach wachsen hierbei die Kristalle auch auf die Lösung zu und in sie hinein, denn der Verbrauch ist so groß, daß die Diffusion immer mehr zurücktritt. Es wird

[4]) Kolloid-Beih. **41**, 365 (1935); **44**, 1 (1936); Das Ausblühen der Salze (Dresden und Leipzig 1936).

daher auch die enge Anfangsstelle am Meniskus verbreitert, aber wenn das nicht genügend schnell vor sich geht und auch bei Absenkung des Lösungsniveaus infolge zu schnellen Verbrauchs, kann es geschehen, daß die Flüssigkeitsverbindung abreißt und das Kristall-Kapillarsystem plötzlich trocken ist.

Wir sehen also eine von dem allgemein bekannten kapillaren Aufstieg insofern verschiedene Flüssigkeitsbewegung, als sie nicht nur zu ihrer eigenen, unter Umständen außerordentlich großen Ausdehnung beiträgt, sondern auch ständig an Geschwindigkeit zunehmen kann. Sie ist von der Temperatur, der Luftfeuchtigkeit, der Luftbewegung und dem Dampfdruck der Lösung abhängig. Der Meniskus ist diesen Bildungen hinderlich, weil er der Diffusion Vorschub leistet, während die Meniskusarme die nötigen Bedingungen erfüllen. Man kann daher auch nicht ein Vorrücken eines Meniskus beobachten, und man muß die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsbewegung mit Hilfe des Gewichtsverlustes an verdunstetem Lösungsmittel bestimmen. Das Ergebnis kann hierbei nur ein Mittelwert sein, weil bei einer so großen Ausblühung, die eine Bestimmung durch Wägung gestattet, die Ausblühungsbedingungen sehr verschieden verteilt sind, die Geschwindigkeiten also örtlich fortgesetzt zu- und abnehmen. Versuche, die Bewegung der Flüssigkeit mikroskopisch zu verfolgen, zeigten, daß die Annäherung an die Ausblühung ihr Mikroklima beeinflußt und daß nicht mit Sicherheit über die beobachteten Bewegungen ausgesagt werden konnte.

Vorbedingung für eine hier brauchbare Ausblühung ist die Ausschaltung von Heberwirkungen. Man muß dazu verhindern, daß die Ausblühung sich unter die Höhe des Lösungsniveaus zieht. Für die Berechnung benötigt man einen bekannten, möglichst unveränderlichen Querschnitt, den die Lösung ständig und ausnahmslos passiert. Dieser Querschnitt wurde in den 4 hier mitzuteilenden Ergebnissen auf drei verschiedene Arten hergestellt. Zweimal wurden auf Glasstreifen liegende Filtrierpapierstreifen bestimmter Breite, dann ein Bündel von Glasstäben (ähnlich dem Versuch von Erlenmeyer), schließlich ein Streifen aus gewöhnlichem Quarzsand gewählt. Diese kapillaren Systeme lagen so, daß sie auf der einen Seite die Lösung in genügender Menge ansaugten, an der anderen Seite zum Ausblühen veranlaßten, sich selbst aber nicht mit Ausblühungen überzogen. Der Kapillarweg war daher nur kurz und auf einem Teil dieser kurzen Strecke vor Verdunstung so gut wie möglich geschützt. Die durch die Ausblühung verdunstete Wassermenge wurde wie früher mindestens täglich einmal bestimmt und durch neue Lösung ersetzt. Als Material dienten fast gesättigte Lösungen von Kaliumchlorid und Kaliumnitrat. Zur Kontrolle der klimatischen Bedingungen wurden Schalen mit Wasser aufgestellt und ebenfalls der Wägung unterworfen; doch es muß sogleich bemerkt werden, daß die Bedingungen auf einer ebenen Wasseroberfläche sehr verschieden von denen an geneigten oder gerundeten Oberflächen sind.

Die hier folgenden Geschwindigkeiten sind in Millimeter in der Minute berechnet auf 1 qmm freien Querschnitt:

1. Anordnung:
   Ausblühung auf einem steilstehenden Glasstreifen mit Zuleitung durch Filtrierpapierstreifen, deren freier Querschnitt 5,0 qmm betrug:
   1,11 1,39 2,77 1,66 5,14 1,53 1,33 4,00
2. Anordnung:
   Ausblühung an einem steilstehenden Glaszylinder mit Zuleitung durch Filtrierpapierstreifen, deren freier Querschnitt 14,72 qmm betrug:
   0,19 2,36 0,52 0,09 1,60 0,85 0,62 4,3
3. Anordnung:
   Ausblühung an einem Bündel dünner Glasstäbe, dessen freier Querschnitt auf 1,26 qmm berechnet wurde:
   2,76 3,86 2,20 5,30
4. Anordnung:
   Ausblühung auf schwach geneigtem Sandstreifen, dessen freier Querschnitt auf 5,5 qmm berechnet wurde:
   0,51 0,73

Zusammenfassung.

Es werden einige Beobachtungen und Berechnungen über die Geschwindigkeit von Kapillarbewegungen, die infolge von Verdunstung und Ausblühung entstehen, mitgeteilt.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Sofia, Bulgarien.

Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XI.

Von D. Balarew und N. Kolarow (Sofia, Bulgarien). *)

(Eingegangen am 22. Juli 1942)

Das Zusammenbacken der Kristallpulver beim Erhitzen.

Einleitung.

Die seit langer Zeit bekannte Erscheinung des Zusammenbackens von Kristallpulvern beim Stehenlassen und Erhitzen[1]) wurde zuerst zur Erklärung des Problems systematisch von G. Tammann und Mitarbeitern[2]) untersucht.

Tammann bestimmt die Temperatur des Zusammenbackens nach sechs Methoden.

1. Bei welcher Temperatur hört ein Rührer (Fig. 1), der durch eine bestimmte Kraft in Drehung versetzt wird, in einem Kristallpulver auf sich zu drehen.

Fig. 1

Mit dieser Methode bestimmt Tammann die Temperatur des Zusammenbackens der meisten Pulversysteme.

2. Bei welcher Temperatur wird ein Pulver, das in eine U-förmige Röhre gebracht ist, unter Einwirkung eines bestimmten Luftstromes nicht mehr vom Luftstrom fortgeblasen.

3. Bei welcher Temperatur wird sich die elektrische Leitfähigkeit eines ausgezogenen Drahtes — die immer bei gewöhnlicher Temperatur gemessen wird — sprungweise verändern.

4. Bei welcher Temperatur beginnt das auf einer stark gewalzten Metallplatte bei einer bestimmten hohen Temperatur entstehende Korn aufzuwachsen.

5. Bei welcher Temperatur muß man die Winkel, unter welchen zwei glatte Metallplatten zu gleiten beginnen, vergrößern, damit das Gleiten wieder beginnt, und

6. bei welcher Temperatur werden auf einer glatten Metallplatte kleine Erhebungen entstehen und die Platte wird ihren Glanz verlieren.

Die letzten drei Methoden, die von Tammann benutzt wurden, sind nicht genügend beschrieben und sind auch nicht widerspruchsfrei. So z. B. gibt es keine bestimmte Temperatur, bei welcher eine glatte Platte ihren Glanz verliert, da beim Erhitzen der Platte auf ihr an bestimmten Stellen Hügelchen entstehen werden, deren Dimensionen sich allmählich vergrößern werden. Die Geschwindigkeit dieser Vergrößerung wird von der Temperatur abhängen. Die dabei beobachtete Vergrößerung ist dann in der Tat identisch mit der Vergrößerung der Körner. Die Vergrößerung der in Frage kommenden Gleitwinkel wird außer von der Temperatur auch noch von der Erhitzungsdauer abhängen, usw.

Jedenfalls haben die drei letzten Methoden, die von Tammann benutzt wurden, als Grundlagen die Vergrößerung der Geschwindigkeit der Rekristallisation der Metalle bei Erhöhung der Temperatur.

Alle Erscheinungen, die Tammann zur Bestimmung der Temperatur des Zusammenbackens benutzt, erklärt er von der Annahme ausgehend, daß bei bestimmter, verhältnismäßig niedriger Temperatur, der Platzwechsel der Atome oder Moleküle in dem Kristallgitter beginnt[3]).

Das Zusammenbacken der Kristallpulver erklärt Tammann, indem er von der Beobachtung von A. Heim[4]) ausgeht, daß zwei Stücke Eis besser zusammenbacken, wenn sie sich mit kristallographisch gleichwertigen Flächen berühren. Tammann nimmt an, daß wenn zwei Kristalle von ein und demselben Stoff sich in kristallographisch gleichwertigen Flächen berühren — die berührenden Flächen von beiden Kristallen sozu-

*) Deutsch bearbeitet von K. Hoffmann (Leipzig).

[1]) G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **97**, 281 (1941).

[2]) G. Tammann und Q. Mansuri, Z. anorg. allg. Chem. **126**, 119 (1923); G. Tammann und E. Kordes, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 64 (1925); G. Tammann und W. Salge, Z. Metallkunde **19**, 187 (1927); W. Seith, Diffusion in Metallen (Berlin 1939), 105; G. Tammann und W. Sworykin, Z. anorg. allg. Chem. **176**, 46 (1928); G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. **157**, 324 (1926).

[3]) G. Tammann, Göttinger Nachr. Math.-phys. Kl. **1930**, Nr. 5, 228.

[4]) A. Heim, Handb. d. Gletscherkunde (Stuttgart 1885), 230; G. Tammann, Lehrb. d. Metallographie (Leipzig 1923), 114.

sagen zwei aufeinander folgende Gitterebenen darstellen, d. h. das Kraftfeld der berührenden Flächen ist in dem Falle dasselbe wie im Inneren des Kristalls, so werden beide Kristalle gleich einen bilden — es findet ein Zusammenbacken statt.

Falls aber das Berühren der beiden Kristalle in kristallographisch nicht gleichwertigen Flächen erfolgt, so ist allgemein genommen das Kraftfeld der berührenden Oberflächen verschieden von dem im Inneren, und es findet ein Zusammenbacken nicht statt. So lange nun die Bausteine des Gitters an Punkte gebunden sind, die sie nicht verlassen können, ist eine Umgruppierung der Bausteine der berührenden Oberflächen ausgeschlossen. Eine solche Umgruppierung, deren Fortschreiten und damit auch das Zusammenbacken wird erst bei einer höheren Temperatur möglich, bei welcher der Platzwechselvorgang der Bausteine des Kristallgitters beginnt.

Fast gleichzeitig mit Tammann hat auch F. Sauerwald[5]) die Erscheinungen der Metallkeramik durch das Zusammenbacken von Kristallpulvern erklärt.

Der letzte Forscher sowie auch Tammann gehen bei ihren Erklärungen nur von einem ideal gebauten Kristallgitter aus, in welchem keine Störungen existieren.

Im Jahre 1929 hat A. Smekal[6]) in einer zusammenfassenden Arbeit über die Kristallbaufehler und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kristalle erwähnt, daß auch die Erscheinungen des Zusammenbackens im Zusammenhang mit den Fehlern im Bau der Kristallgitter stehen.

Drei Jahre später habe ich[7]) bei Entwicklung meiner Theorie der inneren Adsorption in Salzkristallsystemen [vom Jahre 1925 an[7a])] den Gedanken ausgesprochen, daß das Zusammenbacken nicht direkt vom Kristallgitter bestimmt wird, sondern von jenen Bestandteilen der Realkristallsysteme ausgeht, die ich später[8]) die oberflächlich liegenden Bestandteile der Realkristallsysteme genannt habe — das sind die festen Bindungen, die Ecken, die Kanten und die Oberflächen, die im allgemeinen keinen typischen Kristallbau besitzen, sondern die sich in ihrem Bau mehr oder weniger dem Aufbau der typischen Gläser nähern.

In letzter Zeit hat G. F. Hüttig[9]) den Gedanken ausgesprochen, daß das Zusammenbacken von Metallpulver im Zusammenhang mit einem zweidimensionalen Schmelzen in der Oberfläche der Teilchen steht, das bei einer niedrigeren Temperatur beginnt und das von dem dreidimensionalen, richtigen Schmelzvorgang verschieden ist.

Vor drei Jahren habe ich[10]) meine Theorie der Reaktionen im festen Zustande weiter entwickelt. Nach dieser Theorie beginnen und verlaufen ganz allgemein die echten Reaktionen im festen Zustande — und also auch das Zusammenbacken — in jenem Temperaturgebiet, in welchem der Prozeß der „Rekristallisation" eines bei einer bestimmten Temperatur „stabilen" Verwachsungskonglomerates in einen anderen, der bei der neuen Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht, meßbar schnell zu verlaufen beginnt. Das ist das Temperaturgebiet, in welchem die oberflächlich liegenden Bestandteile der entsprechenden Realkristallsysteme soweit erweichen, daß sie eine meßbar schnelle „Rekristallisation" entsprechender Verwachsungskonglomerate erlauben. Bei der in Frage kommenden „Rekristallisation" findet dabei eine Umgruppierung der Elementarkriställchen statt und also eine Vergrößerung der Möglichkeit, daß sich die Teilchen der erhitzten Systeme in vielen und immer neuen und anderen Stellen berühren.

Meiner Ansicht nach beginnt jede Veränderung im allgemeinen in einem Realkristallsystem in seinen oberflächlich liegenden Bestandteilen[11]).

Beim Erhitzen findet auch die Regenerierung der verletzten Elementarkriställchen bzw. Verwachsungskonglomerate immer schneller und schneller statt[12]).

Dabei kann man, wie ich schon einigemal ausgesprochen habe, wenn auch nur bedingt, das Gleichgewicht der oberflächlich liegenden Bestandteile der Realkristallsysteme von dem allgemeinen Gleichgewicht des Verwachsungskonglomerates als Ganzes genommen unterscheiden[13]).

Die Rekristallisation im breitesten Sinne des Wortes, von der soeben ganz allgemein die Rede war, ist verschieden für verschiedene Bestandteile der Verwachsungskonglomerate. Für die ober-

[5]) F. Sauerwald, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 277 (1922).
[6]) A. Smekal, Z. angew. Chem. **42**, 489 (1929).
[7]) D. Balarew, Kolloid-Beih. **37**, 203 (1933).
[7a]) D. Balarew, Z. analyt. Chem. **72**, 303 (1927).
[8]) D. Balarew, Kolloid-Beih. **51**, 123 (1940).
[9]) G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **96**, 227 (1941); Z. anorg. allg. Chem. **247**, 221 (1941).
[10]) D. Balarew, Kolloid-Z. **88**, 167 (1939).
[11]) D. Balarew, Kolloid-Z. **99**, 73 (1942).
[12]) D. Balarew, Kolloid-Z. **88**, 168 (1939).
[13]) D. Balarew, Kolloid-Z. **88**, 161 (1939).

flächlich liegenden Bestandteile der amorphen Massen, Skelette und Makrokristalle, also bei Behalten der Dimensionen der Elementarkriställchen, ist reversibel. Für die Elementarkriställchen, spezieller für ihre Dimensionen, ist sie für amorphe Massen und für Skelette irreversibel und muß für die im Laboratorium dargestellten Makrokristalle teilweise reversibel, für Mineralien vollkommen reversibel sein.

Wir sprechen von der Rekristallisation der oberflächlich liegenden Bestandteilen der Realkristallsysteme ohne typischen Kristallbau, da jede Veränderung überhaupt in diesen Bestandteilen und besonders in den festen Bindungen verknüpft ist mit einer Veränderung in der „Orientierung" — in der Art und Weise der Verwachsung entsprechender Elementarkriställchen. Diese letzte Veränderung kann am größten bei den amorphen Massen und Skeletten, am kleinsten bei den Makrokristallen sein.

Da der Gleichgewichtszustand der sich berührenden Teile zweier Teilchen, dank der weitgehenden Übertragung der Störungen der Oberflächen, verschieden im Vergleich zu dem Gleichgewichtszustand der freien, nur mit eigenen Dämpfen in Berührung kommenden Teilchen ist, so ist es klar, daß der Prozeß der Rekristallisation in den verschiedenen Stellen der Oberflächen der Teilchen eines Pulvers auf verschiedene Art und Weise verlaufen wird.

Um diese meine soeben aufgestellten Annahmen, die die allgemeine Grundlage meiner Theorie vorstellen, weiter experimentell zu bestätigen, habe ich zusammen mit N. Kolarow folgende experimentelle Untersuchungen im Zusammenhang mit der Frage des Zusammenbackens von Kristallpulvern ausgeführt.

Präparate und Apparate.

Es wurde mit folgenden Kristallpulvern gearbeitet:

1. KCl. Kahlbaum, 3mal umkristallisiert.
2. NaCl. Merck, 1mal umkristallisiert.
3. KBr. Merck, 1mal umkristallisiert.

Diese drei Präparate wurden etwas feucht in Jenaer Fläschchen aufbewahrt.

4. MoO_3. Merck.
5. WoO_3. Merck.
6. CuO. Schuchardt. Pulverförmig.
7. ZnO. Dieses Oxyd wurde aus $Zn(NO_3)_2$ Kahlbaum dargestellt durch Erhitzen des letzteren bei genügend hoher Temperatur. Das Präparat war ein wenig gelb.
8. $PbCl_2$. Merck.
9. $PbBr_2$. Merck.

Bei unseren Untersuchungen haben wir nicht die Temperatur, bei welcher das Zusammenbacken eines Kristallpulvers bestimmter Stoffe stattfindet, bestimmt, sondern wir haben überhaupt die Veränderung des Zusammenbackens im Zusammenhang mit der Temperatur verfolgt. Dabei haben wir den in Fig. 2 gezeichneten Apparat benützt.

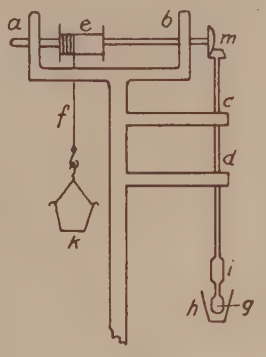


Fig. 2

In dem Pt-Tiegel h (Inhalt 9 ccm) mit dem Kristallpulver ist ein Schäufelchen aus Platin g (an der Achse durch i festgehalten) eingetaucht. Das Schäufelchen wird in Bewegung gesetzt durch ein Gewicht, das in das Gefäß k (aus Aluminium oder Papier) gestellt, das an dem Faden f hängt, der um den Zylinder e aufgerollt ist. a, b, c und d sind SKF Kugellager, m Zahnräder.

Die pulverförmige, entsprechend bearbeitete oder nichtbearbeitete Substanz wurde frei ohne Erschütterungen in den Platintiegel gegossen, bis der letztere voll war. Der Überschuß des Pulvers über der Öffnung des Tiegels wurde mit Hilfe einer kleinen Ni-Schaufel entfernt. Da die verschiedenen Kristallpulver verschiedene spezifische Gewichte als Pulver haben, enthält der Pt-Tiegel verschiedene Gewichtsmengen der verschiedenen Kristallpulver, wie das an einigen Beispielen in der Tabelle I zu ersehen ist.

Tabelle I.

KCl — 8 g	CuO — 13 g	MoO_3 — 10 g
NaCl — 8 g	ZnO — 22 g	$PbCl_2$ — 26 g
KBr — 10 g	WO_3 — 12 g	$PbBr_2$ — 18 g

Der gefüllte Pt-Tiegel wurde an entsprechender Stelle festgehalten, und gleichzeitig auch der Rührer und das Schutzröhrchen des Pyrometers — durch die beiden Öffnungen eines Porzellandeckels — in die Kristallmasse getaucht.

Die Geschwindigkeit des Erhitzens war 10° pro Minute.

Während der Dauer eines jeden Versuches klopfte an einer Stelle des Apparates dauernd das Hämmerchen einer elektrischen Klingel, so daß das ganze System — Apparat und Pulver — einer dauernden Erschütterung ausgesetzt ist. Dadurch vermeidet man die Möglichkeit, daß sich das Kristallpulver um das Schäufelchen herum als zusammenhängender Ring verdichtet.

Wie wir bereits erwähnt haben, nimmt Tammann als Temperatur des Zusammenbackens in den meisten Systemen diejenige Temperatur an, bei welcher ein Rührer von bestimmten Ausmaßen, der unter Einwirkung eines bestimmten Gewichtes in Drehung versetzt wird, aufhört sich zu drehen. Bei unseren Versuchen haben wir das Gewicht bestimmt, welches bei verschiedenen Temperaturen notwendig ist, um dem Schäufelchen eine bestimmte Umdrehungsgeschwindigkeit — 3 mm Winkelgeschwindigkeit pro Minute, ausgemessen auf der Öffnung des Porzellandeckels — zu erteilen. Diese Gewichte sind das Maß für den Grad des Zusammenbackens bei bestimmter Temperatur und den anderen experimentellen Bedingungen.

Bei unseren Ausmessungen haben wir mit einem größten Gewicht von 300 g gearbeitet. Nur bei dem Versuche mit $PbCl_2$ haben wir mit einem Gewicht von 600 g gearbeitet.

Alle Ergebnisse, die in den Tabellen und Figuren aufgeführt sind, stellen Mittelwerte von wenigstens 2—4 unabhängig voneinander ausgeführten Bestimmungen dar.

Speziell zur Verfolgung des Einflusses von Gasen auf das Zusammenbacken wurde außer mit dem bereits beschriebenen noch mit einem anderen Apparat gearbeitet, der aus einem System für konstanten Gasdruck (Mariotte-Gefäß), einer Vorrichtung zum Trocknen der entsprechenden Gase, einem Rohr aus Kaliglas mit der in Fig. 3 angegebenen Form — in dessen U-förmigen Teil man die pulverförmigen Kristallsysteme einfüllt — sowie einer Gaswaschflasche mit Petroleum — in der die Anzahl der Gasbläschen pro Minute bestimmt werden kann — und einem elektrischen Ofen, in dem das ganze Rohr (Fig. 3) erhitzt wird, besteht.

Fig. 3

Die Pulver (mit mittleren Dimensionen von ca. 50 μ) wurden in den U-förmigen Teil des Rohres lose eingefüllt, so daß es in den beiden Schenkeln des Rohres gleiches Niveau hat.

Auf den Verlauf des Prozesses des Zusammenbackens bei verschiedenen Gasen kann man im Falle aus der Durchlässigkeit der Pulver bei dem gegebenen konstanten Gasdruck schließen, wobei die Anzahl der Gasbläschen in der Waschflasche ein Maß für diese Durchlässigkeit darstellt.

Experimentelle Ergebnisse und ihre teilweise Erklärung.

Mit Hilfe dieser beiden neuen Methoden wurden folgende Untersuchungen ausgeführt bzw. folgende Fragen zur Diskussion gestellt.

1. Die Umkehrbarkeit des Prozesses des Zusammenbackens bei höherer und niedrigerer Temperatur.

Es war zuerst von Interesse, ob die Erscheinung des Zusammenbackens beim Erhitzen bei einer höheren und einer niedrigeren Temperatur umkehrbar ineinander übergeht.

a) Das Präparat KCl (1), 24 Stunden lang bei 80° getrocknet und 5 Minuten zerrieben, wurde 5 Tage lang bei 230° (I. Erhitzung), dann 5 Tage lang bei 470° (II. Erhitzung) und zuletzt 7 Tage lang wieder bei 230° (III. Erhitzung) gehalten.

Aus den in Fig. 4 graphisch dargestellten Ergebnissen der in Frage kommenden Wärmebehandlungen sieht man, daß beim Erhitzen ein und desselben Präparates bei einer niedrigeren und einer höheren Temperatur in den erhitzten Verwachsungskonglomeraten Veränderungen stattfinden, die tatsächlich umkehrbar verlaufen.

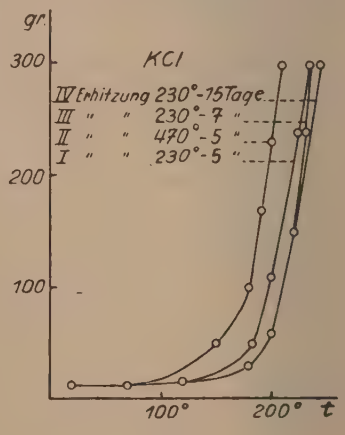


Fig. 4

Außerdem zeigt der Gang der Kurven der IV. Erhitzung (Fig. 4), daß bei längerem Erhitzen, z. B. 15 Tage lang bei 230°, sich die Temperatur-Gewichts-Kurve nach rechts verschiebt. (siehe Abschnitt 4).

b) Das ursprüngliche CuO (6) wurde zuerst 3 Tage lang bei 300° (Kurve I Fig. 5), dann 3 Tage lang bei 470° (Kurve II) und zuletzt wieder 5 Tage lang bei 300° (Kurve III) gehalten. Nach jedem Erhitzen nahm man von der erhitzten Masse eine Probe und verfolgte den Gang der Temperatur-Gewichts-Kurven.

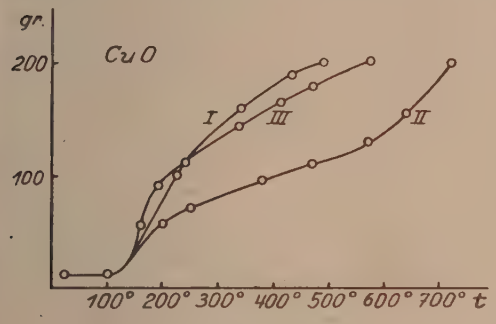


Fig. 5

c) Das ursprüngliche ZnO (7) wurde 5 Tage lang auf 230° erhitzt. Nach der Entnahme der Probe I wurde der Rest 4 Tage lang auf 400° erhitzt. Nach Entnahme der Probe II wurde die zurückgebliebene Masse — Probe III — wieder 4 Tage lang auf 230° erhitzt.

Die erhaltenen Ergebnisse über den Verlauf der Temperatur-Gewichts-Kurven der drei Proben sind graphisch in Fig. 6 dargestellt.

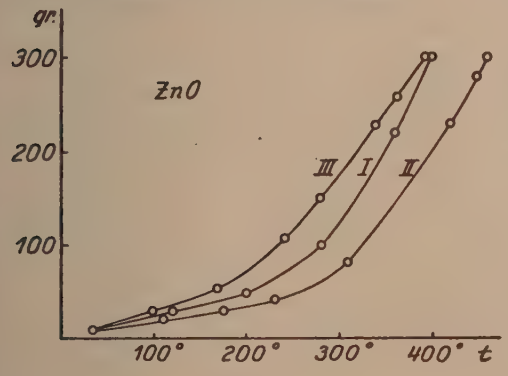


Fig. 6

Von den in Fig. 5 und 6 graphisch dargestellten Ergebnissen des Verlaufs der Temperatur-Gewichts-Kurven der Proben der entsprechenden, in Wasser wenig löslichen Kristallsysteme ersieht man, daß auch in diesem Falle sich der Gang der in Frage kommenden Kurven bei hohem und niedrigem Erhitzen umkehrbar verändert.

Es entspricht dabei jeder Temperatur ein bestimmtes Verwachsungskonglomerat, das bei entsprechender Temperatur im Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht. Jedes Verwachsungskonglomerat besitzt seine eigene „Zusammenbacktemperatur".

Man kann in diesem Falle die Erscheinung der Umkehrbarkeit beobachten, da die Geschwindigkeit der „Rekristallisation" eines Verwachsungskonglomerates für eine Temperatur in ein anderes, das einer anderen Temperatur entspricht, in dem Temperaturgebiet und überhaupt unter den Bedingungen, unter welchen man arbeitet und für die Dauer des Aufbaues der Temperatur-Gewichts-Kurve sehr gering ist und in den untersuchten Verwachsungskonglomeraten darum keine meßbaren Veränderungen stattfinden können.

Die letzte Behauptung wurde auch durch spezielle Untersuchungen bestätigt. Es wurde experimentell bewiesen, daß ein KCl-Präparat bei nicht zu langsamer Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur — nach jeder Temperaturerhöhung bzw. -erniedrigung wurden die Präparate zerrieben — ein und denselben Gang der Temperatur-Gewichts-Kurve zeigt.

Bei den letzteren Untersuchungen wurde mit jeder neuen Erhitzung von gewöhnlicher Temperatur ausgegangen.

2. Die Umkehrbarkeit des Prozesses des Zusammenbackens der wenig löslichen Systeme bei höherer Erhitzung und nachfolgendem Erwärmen mit Wasser.

Die auf Fig. 7 und 8 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die im Wasser wenig löslichen CuO- (6) und Zno-(7)-Präparate bei genügend hoher Erhitzung und anschließendem genügend langem Erwärmen mit Wasser (80°) auch ihre Temperatur-Gewichts-Kurve umkehrbar verändern.

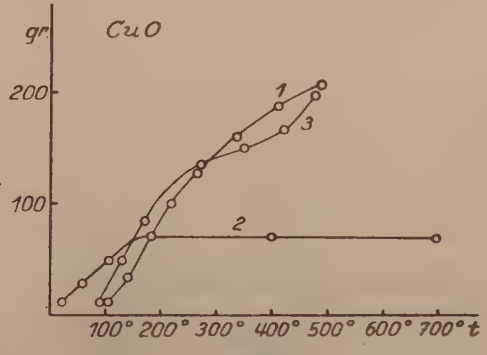


Fig. 7
1. Erhitzt 3 Tage bei 300°.
2. Dasselbe Präparat erhitzt 24 Stunden bei 800°.
3. Präparat 2 erhitzt 5 Tage in Wasser bei 80°.

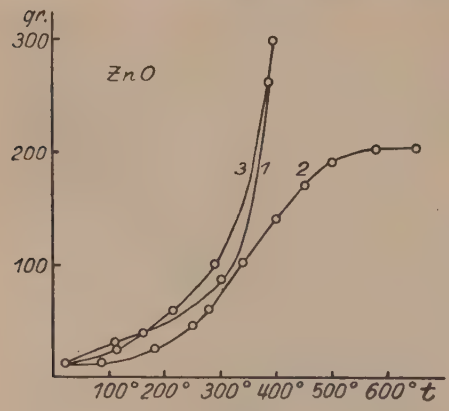


Fig. 8
1. Erhitzt 5 Tage bei 230°.
2. Dasselbe Präparat erhitzt 24 Stunden bei 800°.
3. Präparat 2 erhitzt 5 Tage in Wasser bei 80°.

3. Der Einfluß der Dauer einer weniger langen Erhitzung bei gegebener Temperatur auf den Prozeß des Zusammenbackens.

Tammann hat gefunden, daß bei schnellerer Erhöhung der Temperatur die Zusammenback-Temperatur zunimmt.

Wir haben ein und dasselbe Kristallpulver verschieden lange Zeit — im allgemeinen $4^1/_2$ Stunden — auf verschiedene Temperaturen erhitzt und nach jedem Erhitzen nach ganz schwachem Zerreiben des Kristallpulvers die Temperatur-Gewichts-Kurve aufgenommen.

Tabelle II.

Temperatur der Erhitzung	Dauer der Erhitzung in Stunden				
	$^1/_{60}$	$^1/_4$	$^1/_2$	1	$4^1/_2$
20°	12	12	12	12	12
90°	12	12	—	—	25
120°	20	—	—	35	50
150°	50	—	—	80	200
180°	100	—	230	300	—
205°	200	300	—	—	—
220°	300	—	—	—	—
	Fig. 9 Kurve 1			Fig. 9 Kurve 2	Fig. 9 Kurve 3

In der Tabelle II sind die Ergebnisse der Versuche mit Präparat I—KCl— angegeben, das zuvor in folgender Weise behandelt wurde. Zuerst wurde das Präparat 24 Stunden lang bei 80° erhitzt, damit eine teilweise Entwässerung stattfindet, dann 5 Minuten lang zerrieben — mit mittleren Teilchendimensionen um 50 μ —, dann das so hergestellte Pulver 5 Tage lang bei 470° erhitzt — und dadurch praktisch vollkommen entwässert — und zuletzt schwach zerrieben. Bei dem letzten Zerreiben findet keine merkliche Veränderung der Dimensionen der Pulverteilchen mehr statt.

Bereits bei der Darstellung des so hergestellten Präparates geht es in ein Verwachsungskonglomerat über, das bei dieser Temperatur von 470° stabil, d. h. gealtert ist.

Drei der in Tabelle II angegebenen Ergebnisse sind graphisch in Fig. 9 dargestellt.

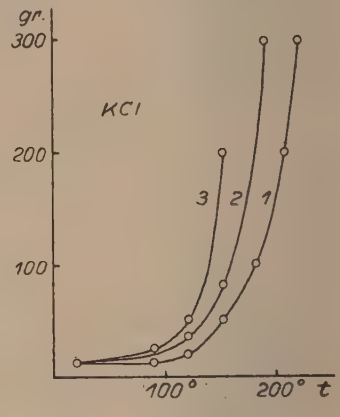


Fig. 9

Aus den in Tabelle II und Fig. 9 angegebenen Ergebnissen ersieht man, daß bei längerem, aber nicht zu langem Erhitzen (bis zu $4^1/_2$ Stunden) ein und dasselbe bei höherer Temperatur gealterte Pulver den Prozeß des Zusammenbackens bei entsprechend niedrigeren Temperaturen erfährt, d. h. die Temperatur-Gewichts-Kurve wird steiler.

Bei Erhitzen eines bei hoher Temperatur stabilen Systems auf niedrigere Temperaturen und während der auf Tab. II angegebenen Zeiten beginnt die Erweichung und dadurch das Durcheinanderkommen der oberflächlich liegenden Bestandteile der „ursprünglichen" Verwachsungskonglomerate. Das zeigen auch meine Ergebnisse über die Erniedrigung der Dissoziationstemperatur des kurze Zeit erhitzten $CaCO_3$[14]) und die Temperatur des Beginns des Grauglühens von kurze Zeit erhitzten Salzkristallsystemen[15]) und Metallplatten[16]) und die starke Vergrößerung der katalytischen Wirksamkeit von erhitztem altem Pt-Schwamm[17]). Die Erweichung und das Durcheinanderkommen der oberflächlich liegenden Be-

[14]) D. Balarew, Kolloid-Z. 88, 166 (1939).
[15]) D. Balarew, Kolloid-Z. 88, 167 (1939).
[16]) D. Balarew, Kolloid-Z. 99, 291 (1942).
[17]) D. Balarew, Kolloid-Z. 99, 73 (1942).

standteile der so erhitzten Realkristallsysteme erlauben eine meßbar-schnelle „Rekristallisation" der „ursprünglichen" bei hoher Temperatur stabilen Systeme in andere, bei den niedrigeren Temperaturen stabilen Systeme. Durch diese Prozesse der „Rekristallisation" steigt auch die Anzahl der berührenden Stellen der Kristallteilchen und dadurch entsprechend der Grad ihres Zusammenbackens.

4. Der Einfluß der sehr langen Alterungszeit bei einem bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Kristallpulver bei längerem Erhitzen bei höherer Temperatur auf den Prozeß des Zusammenbackens.

Es wurde das ursprüngliche KCl-Präparat (1) 24 Stunden lang auf 80° erhitzt, 5 Minuten lang zerrieben — mittlere Teilchendimensionen ca. 50 μ —, von den so hergestellten Pulvern wurden Proben 1, 5, 24 und 120 Stunden lang auf 470° erhitzt und von den so dargestellten Präparaten die Temperatur-Gewichts-Kurve aufgenommen.

Es wurden also die ursprünglichen Kristallsysteme zunächst nicht vollkommen entwässert und dann dem der höheren Temperatur entsprechenden Gleichgewichtszustand angenähert, wie bei den in Abschnitt 3 beschriebenen Versuchen, sondern die Versuchspräparate, die bei gewöhnlicher Temperatur stabil waren, hatten noch einen großen Teil ihres innerlich adsorbierten und typischen Kapillarwassers.

Aus den in Fig. 10 angegebenen Ergebnissen unserer in Frage kommenden Untersuchungen ersieht man, daß bei Verlängerung der Zeit des Erhitzens der ursprünglichen, bei niedriger Temperatur stabilen Kristallsysteme, die Temperatur-Gewichts-Kurven zuerst nach rechts, dann nach links und dann weiter nach rechts verlaufen.

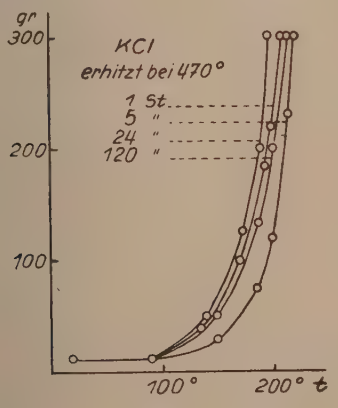


Fig. 10

Diese Veränderung der Temperatur-Gewichtskurve steht in diesem Falle im Zusammenhang einerseits mit der Entwässerung während der Dauer der längeren Erhitzung der ursprünglichen Präparate, andererseits mit dem Durcheinandermischen der oberflächlich liegenden Bestandteile des letzteren und zuletzt mit dem Altern des Präparats bei der vorläufigen Erhitzung, d. h. der mehr oder weniger starken Annäherung des Verwachsungskonglomerats an ein solches, bei dem das System als Ganzes genommen im „Gleichgewicht" mit seiner Umgebung bei den neuen Bedingungen — höhere Temperatur und entsprechende Entwässerung — stehen kann.

Im Anfang des Erhitzens findet hauptsächlich ein „Abdampfen" des noch innerlich eingeschlossenen Wassers, d. h. ein Auskristallisieren von neuen Mengen von KCl statt und dadurch ein Verwachsen der Teilchen des Kristallpulvers. Dank dieses „Zusammenbackens" muß sich die Temperatur-Gewichts-Kurve nach rechts verschieben. Bei noch längerem Erhitzen tritt in dem erhitzten Präparat die Beeinflussung des Durcheinanderkommens der oberflächlich liegenden Bestandteile des Kristallsystems mehr und mehr hervor. Dank diesem Durcheinanderkommen muß die Temperatur-Gewichts-Kurve nach links umbiegen (siehe Abschnitt 3). Bei noch längerem Erhitzen entwickelt sich hauptsächlich die Beeinflussung des echten Alterns des Kristallsystems bei höherer Temperatur (siehe die Kurve der IV. Erhitzung der Fig. 4).

Je älter ein System ist, desto kleiner ist der allgemeine Anteil der oberflächlich liegenden Bestandteile und desto weniger ist von letzteren in geschmolzenem Zustande in ihr vorhanden. Mit dem Altern eines Kristallsystems muß sich seine Temperatur-Gewichts-Kurve nach rechts verschieben, d.h. es muß das echte Zusammenbacken im Gebiete der höheren Temperatur verlaufen.

5. Der Einfluß verschiedener Mengen eingeschlossenen Wassers in einem Kristallsystem auf den Prozeß des Zusammenbackens.

Die Untersuchungen wurden mit KCl ausgeführt.

Das Präparat KCl (1) wurde 24 Stunden bei 80° entwässert, 5 Min. lang zerrieben und dann 24 Stunden lang bei 470° erhitzt, womit es praktisch getrocknet war. Mit einem Teil des Präparates wurde möglichst schnell die Temperatur-Gewichts-Kurve aufgenommen. Ein anderer Teil wurde 24 Stunden lang an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und ebenfalls bei diesem Präparat die Temperatur-Gewichts-

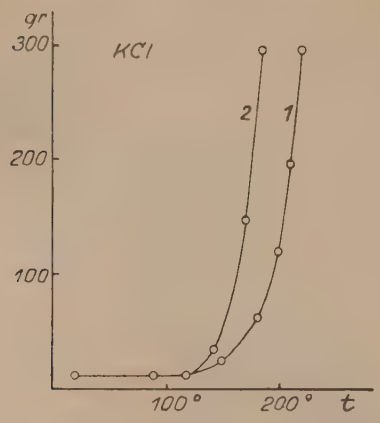


Fig. 11

1. Erhitzt 24 Stunden bei 470°.
2. Dasselbe Präparat nach 24stündigem Stehenlassen an Luft.

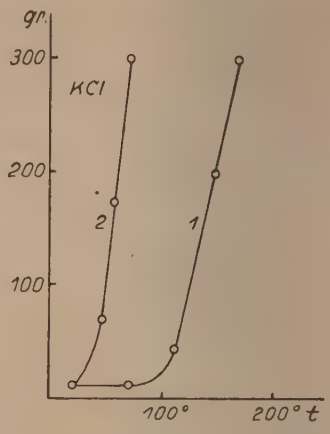


Fig. 12

1. Über P_2O_5 20 Tage.
2. Dasselbe Präparat nach Stehenlassen 5 Tage über 25 proz. H_2SO_4.

Kurve bestimmt. Die Ergebnisse zweier solcher Untersuchungen sind in Fig. 11 graphisch dargestellt.

Da ein hocherhitztes System des KCl-Präparates bei seinem 24stündigen Stehenlassen an der Luft von gewöhnlicher Feuchtigkeit unbedingt Wasserdämpfe innerlich und äußerlich adsorbieren und typisch kapillar einschließen wird[17a]), und da in der Dauer von 24 Stunden kein meßbares Altern des Präparates — das zuvor hoch und lange erhitzt war — stattfinden kann, so muß man die Ergebnisse der obenbeschriebenen Versuche in dem Sinne deuten, daß die beobachtete, deutlich wahrnehmbare Veränderung im Verlauf der Temperatur-Gewichts-Kurven von der Feuchtigkeit der Luft bzw. der vom Kristallsystem aus der Luft angenommenen Wassermenge herrühren.

In der Fig. 12 sind zwei Temperatur-Gewichts-Kurven dargestellt, von welchen die mit 1 bezeichnete sich auf KCl, das 20 Tage lang über P_2O_5 getrocknet war, und die mit 2 bezeichnete — auf dasselbe getrocknete Präparat nach 5 Tage langem Stehen über 25 Proz. H_2SO_4 bezieht. Nach diesem Stehenlassen vergrößert sich das Gewicht, d. h. der Wassergehalt des Präparats, um 0,1 Proz.

Auch hier sieht man, daß die Temperatur-Gewichts-Kurven für an genügend feuchter Luft gestandenes KCl weiter links verläuft im Vergleich mit der Kurve für das mehr getrocknete KCl.

Bei oben beschriebenen Versuchen haben wir Fälle vor uns, bei welchen wir hauptsächlich echtes Zusammenbacken finden — Zusammenbacken, herrührend von der Erweichung der oberflächlich liegenden Bestandteile des Kristallsystems.

Falls wir ein KCl-Präparat (1) nur 24 Stunden lang bei 80° trocknen und dann 5 Minuten lang zerreiben, so besitzt dies eine Temperatur-Gewichts-Kurve, die im Temperaturgebiet um 100° herum umbiegt. In diesem Falle haben wir kein echtes Zusammenbacken.

Die Tatsache, daß bei Vergrößerung des Wassergehaltes in einem KCl-Kristallpulver die Temperatur-Gewichts-Kurve in so niedrigen Temperaturgebieten (um 100°) verläuft, rührt davon her, daß einerseits bei fortschreitender Erhöhung der Temperatur bei der Aufnahme der Temperatur-Gewichts-Kurve bei größerem Gehalt von Wasser die Menge des KCl als wässerige Lösung in dem System dank der Vergrößerung der Löslichkeit des Salzes bei höherer Temperatur zunimmt und andererseits bei größerem Wassergehalt in dem System mehr Wasser in den oberflächlich liegenden Bestandteilen des Systems weiter nach innen dringt, adsorbiert und dadurch dieselben in weiter Geschmolzenes umwandeln.

Wie ich an anderer Stelle gezeigt habe[18]), müssen wir, wenn auch nur bedingt, innerlich und äußerlich und nach innen und außen adsorbierten Verunreinigungen, z. B. $KMnO_4$, Wasser usw., unterscheiden.

[17a]) N. Kolarow, Kolloid-Z. **90**, 28 (1940). — D. Balarew, Kolloid-Beih. **51**, 125 (1940).

[18]) D. Balarew, Z. analyt. Chem. **120**, 400 (1940).

Bei den in Fig. 11 dargestellten Versuchen wirkt das Wasser fast ausschließlich in dem Sinne, daß die Geschwindigkeit des Alterns der Kristallsysteme bis zu dem der gewöhnlichen Temperatur entsprechenden Zustande zunimmt. Dabei ist sowohl das innerlich und äußerlich als auch das nach innen und nach außen adsorbierte Wasser von Bedeutung, während das typische Kapillarwasser, das in diesem Falle sehr gering ist, fast keine Rolle spielt.

Beim Altern des CuO- und ZnO-Präparates bis zu dem der gewöhnlichen Temperatur entsprechenden Zustand bei Erwärmen mit Wasser spielt das innerlich und äußerlich adsorbierte Wasser auch eine Rolle. Man muß in diesem Falle längere Zeit mit Wasser erwärmen (80°), da die Menge der zwei Arten von adsorbiertem Wasser wegen der kleineren Löslichkeit des CuO und ZnO in Wasser sehr gering und andererseits auch die Temperatur verhältnismäßig niedrig ist. Von besonderer Bedeutung in diesem Falle ist auch nur das innen adsorbierte Wasser.

6. Der Einfluß der Pulverisierung des Kristallpulvers und des Alterns beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur der frisch zerriebenen Kristallpulver auf den Prozeß des Zusammenbackens.

Das Präparat KCl (1) wurde 24 Stunden lang bei 80° und dann während einer Dauer von 10 Tagen bei 470° getrocknet. Von dem so dargestellten Präparat wurden Proben von 16 g $^1/_2$ Min., $2^1/_2$ Min., 5 Min., 30 Min. und 4 Stunden lang zerrieben, wobei die mittleren Dimensionen der Teilchen entsprechend: 400 μ bzw. 220 μ bzw. 50 μ bzw. 25 μ bzw. 4 μ betrugen.

Die Temperatur-Gewichts-Kurven für diese 5 Proben sind in Fig. 13 angegeben.

Ein Teil von den Proben 3, 4 und 5 wurde 40 Tage lang in Jenaer Gefäßen mit Glasstopfen bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Nach schwachem Zerreiben geben diese drei Proben die in Fig. 14, 15 und 16 dargestellten Temperatur-Gewichts-Kurven.

Die in Fig. 13—16 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß je länger ein Kristallsystem zerrieben wird und je mehr die entsprechenden Pulver bei den neuen Bedingungen gealtert sind, desto weiter die Temperatur-Gewichts-Kurve nach rechts liegt, d. h. desto mehr verläuft die Temperatur-Gewichts-Kurve im Gebiete höherer Temperatur.

In dem soeben dargestellten Fall findet ein Altern in dem Sinne statt, daß einerseits ein Über-

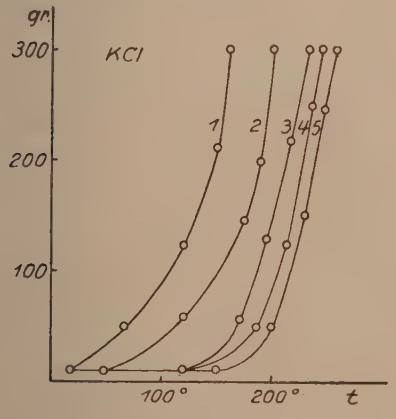


Fig. 13
1. Zerrieben $^1/_2$ Min. 3. Zerrieben 5 Min.
2. Zerrieben $2^1/_2$ Min. 4. Zerrieben 30 Min.
5. Zerrieben 4 Stunden.

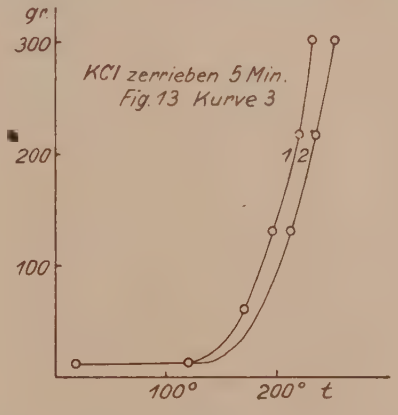


Fig. 14
Kurve 1: Gleich. — Kurve 2: Nach 40 Tagen.

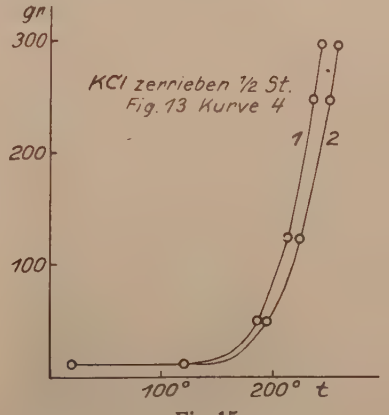


Fig. 15
Kurve 1: Gleich. — Kurve 2: Nach 40 Tagen.

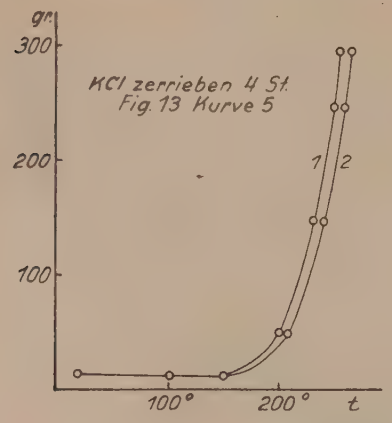


Fig. 16
Kurve 1: Gleich. — Kurve 2: Nach 40 Tagen.

gang der bei höheren Temperaturen stabilen Verwachsungskonglomerate in solche, die bei gewöhnlicher Temperatur stabil sind, erfolgt, und andererseits die verletzten Elementarkriställchen bzw. Verwachsungskonglomerate in unverletzte übergehen. Bei der ersten und zweiten Art des Alterns gehen die oberflächlich liegenden Bestandteile in einen stabilen, ihrem Gleichgewicht entsprechenden Zustand über. Bei der zweiten Art von Altern findet aber noch ein festes Verwachsen der verschiedenen verletzten Kristallteilchen miteinander statt. Je näher die oberflächlich liegenden Bestandteile eines Kristallsystems ihrem Gleichgewicht liegen und je mehr die Kristallteilchen des Kristallpulvers miteinander verwachsen sind, um so weiter rechts wird die Temperatur-Gewichts-Kurve verlaufen.

Man kann erwarten, daß beim Beginn des Pulverisierens die Temperatur-Gewichts-Kurve sich zuerst nach links und bei längerem Zerreiben nach rechts verschieben wird, und zwar aus folgenden Gründen.

Die Ursachen, die das Umdrehen der Schäufelchen im Kristallpulver, in dem als Verwachsungskonglomeraten für die Dauer der Aufnahme der Temperatur-Gewichts-Kurve keine Veränderung stattfindet, behindern, sind hauptsächlich folgende:

1. Die Anzahl der zusammengebackenen Stellen.

2. Der Grad des Zusammenbackens einzelner Stellen.

3. Der Grad des Verwachsens der einzelnen Kristallteilchen.

4. Die Kraft, die zum Verschieben der Teilchen gegeneinander notwendig ist.

5. Die Masse der Kristallteilchen, die auf die Schaufeloberfläche kommt.

Je mehr ein Kristallpulver zerrieben ist, desto mehr spielen die Ursachen 1, 2 und 3 und um so weniger die Ursachen 4 und 5 eine Rolle. Die Ursache 2 — der Grad des Zusammenbackens — verändert sich noch besonders stark mit der Temperatur.

Die Tatsache, daß die erwartete Veränderung in dem Gang der Temperatur-Gewichts-Kurve nicht beobachtet wird, zeigt, daß bei den ausgeführten Versuchen die Beeinflussung der Anzahl der „zusammengebackenen und verwachsenen" Stellen im Vergleich zu der Beeinflussung der „Masse", die bewegt werden muß, überhaupt klein bleibt.

Ob bei Pulvern anderer Stoffe und für welche die erwartete Veränderung im Gang der Temperatur-Gewichts-Kurve beobachtet werden kann, ist von uns nicht untersucht worden.

Beim Stehenlassen eines frisch zerriebenen Kristallpulvers, dargestellt aus einem zuvor frisch erhitzten Kristallsystem an Luft mit gewöhnlicher Feuchtigkeit, zieht das Pulver aus der Luft Wasser an (s. Abschnitt 5), das hauptsächlich die Geschwindigkeit des Alterns des Pulvers vergrößert. Es müßte also die Temperatur-Gewichts-Kurve eines frisch zerriebenen Kristallpulvers im Vergleich mit der entsprechenden Kurve eines Pulvers, das der Luft ausgesetzt ist, nach links verschoben werden. Die Tatsache aber, daß bei den auf Fig. 14, 15 und 16 angegebenen Versuchen die Kurve 2 rechts in bezug auf Kurve 1 liegt, zeigt, daß bei längerem — 40 Tage langem — Stehenlassen des vorläufig auf 470° erhitzten Systems an der Luft das System für gewöhnliche Temperatur soweit gealtert und die Teilchen soweit miteinander verwachsen sind, daß die Temperatur-Gewichts-Kurve dank dieses Alterns und Verwachsens so weit nach rechts verschoben wird, daß insgesamt, wie die Fig. 14—16 zeigen, nach rechts eine Verschiebung resultiert.

7. Der Einfluß von Gasen auf den Prozeß des Zusammenbackens.

Da das Zusammenbacken eines Kristallpulvers eine Art von Reaktion in festem Zustande ist, so müßte die Gasumgebung eine Rolle auf den Gang dieses Prozesses ausüben, analog wie bei den Reaktionen im festen Zustande[19]).

Es wurde nach beiden, zu Beginn der Arbeit beschriebenen Verfahren und nur mit KCl-Pulvern gearbeitet.

[19]) D. Balarew, Kolloid-Z. 88, 169 (1939).

Das KCl-Präparat (1) wurde 24 Stunden lang bei 80° getrocknet, 5 Min. lang zerrieben (die mittleren Dimensionen der Teilchen waren ca. 50 μ), dann 3 Stunden lang auf 470° und zuletzt 12 Stunden auf 100° erhitzt. Zirka 16 g von dieser Masse wurde in ein an einem Ende geschlossenes Jenaer Glasrohr gebracht, das Rohr mit CO_2, H_2 oder NH_3 gefüllt und das andere Ende zugeschmolzen. Ein anderes Rohr mit demselben KCl-Pulver wurde ohne Austausch der Luft durch ein anderes Gas abgeschmolzen, wieder ein anderes Rohr evakuiert und in einem dritten wurde schließlich ein kleines Röhrchen mit bestimmter Menge Wasser auf das KCl-Pulver eingebracht. Aus dem Gewicht des Wassers, dem Rohrvolumen und der Temperatur konnte man den Druck des Wasserdampfes bei den Versuchen berechnen.

Jedes der so vorbereiteten sechs geschlossenen Rohre wurde in einem elektrischen Ofen 3 Tage lang bei 215° erhitzt.

Da die verschiedenen Stellen ein und desselben elektrischen Ofens ziemlich verschiedene Temperatur haben, so wurden die Rohre in der Mitte des elektrischen Ofens, der mit einem Kontaktthermometer versehen war, genau eingepaßt, so daß sie alle entsprechend gleich erhitzt wurden.

CO_2 und H_2 waren durch K_2CO_3, NH_3 durch Na_2CO_3 getrocknet.

Damit beim Öffnen des Rohres, in welchem der Einfluß des Wasserdampfes untersucht wurde, kein flüssiges Wasser über der KCl-Masse kondensiert oder abtropft, wurde zuerst nur das obere Ende vorsichtig abgekühlt und dann das Glasrohr geöffnet.

Die Masse von KCl nach dem Öffnen der Rohre war stark zusammengesintert. Nach möglichst gleichem Zerreiben wurden die Temperatur-Gewichts-Kurven aller 6 in verschiedenen Gasen erhitzten Kristallsysteme möglichst rasch aufgenommen.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 17 graphisch dargestellt.

Mit der zweiten Apparatur wurde mit dem auf dieselbe Weise bearbeiteten KCl und mit denselben Gasen gearbeitet.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind als Temperatur-Zeit-Kurven (Zeit in Sekunden, die zum Durchgehen von 15 Blasen in der Gaswaschflasche mit Petroleum erforderlich war) in Fig. 18 angegeben.

Aus diesen beiden Figuren ersieht man, daß das Zusammenbacken spezifisch von der Gasumgebung, in welcher das Kristallpulver vorher erhitzt wurde bzw. in welcher man das System erhitzt, abhängig ist, und daß der Gang der Beeinflussung durch verschiedene Gase nach beiden Arbeitsmethoden im allgemeinen genommen ein und derselbe ist.

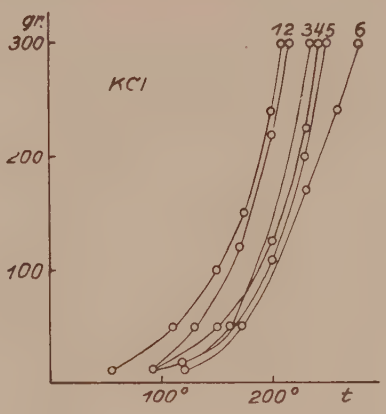


Fig. 17

1. Vakuum
2. CO_2
3. Luft
4. H_2
5. NH_3
6. Wasserdämpfe

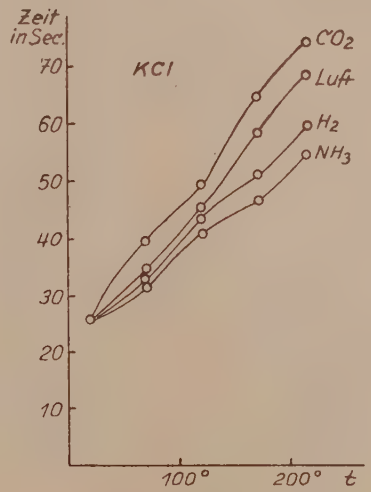


Fig. 18

In der Tat besteht ein Unterschied in den Bedingungen, unter denen das Zusammenbacken bei den beiden Methoden der Untersuchung des Gaseinflusses stattfindet.

Beim Arbeiten nach der ersten Methodik ist das Kristallsystem als Ganzes genommen seinem den verschiedenen Gasumgebungen bei 215° entsprechenden Gleichgewichtszustand genähert, während bei der zweiten Methodik die Versuche im Anfang des Erhitzens mit einem System beginnen, welches praktisch dem Gleichgewicht bei

Luftumgebung und gewöhnlicher Temperatur nahesteht. Da aber das echte Zusammenbacken des KCl, das von der Erweichung der oberflächlich liegenden Bestandteile des Realkristallsystems herrührt, um 200° herum beginnt, so wird bei dieser Temperatur unter Verwendung der ersten Methode eine Befreiung der oberflächlich liegenden Bestandteile des Systems von den innerlich und äußerlich adsorbierten Gasen beginnen, bei der der zweiten Methode dagegen ein Prozeß der inneren und äußeren Adsorption der entsprechenden Gase in die oberflächlich liegenden Bestandteile erfolgen. In beiden Fällen also wird der Prozeß des Zusammenbackens zwischen Verwachsungskonglomeraten beginnen, die einerseits fast gleich weit — aber in entgegengesetzten Richtungen — von dem der Temperatur von 215° entsprechendem Gleichgewichtszustand für fast gleich verdünnte Gase entfernt sind.

Übrigens ist mein Befund von vor 16 Jahren, daß die Gase ganz allgemein die Reaktionen im festen Zustande beeinflussen[12]), neuerdings in vielen Arbeiten von G. F. Hüttig und Mitarbeitern und jetzt auch von mir selbst von neuem bestätigt worden.

8. Der Einfluß von Verunreinigungen auf den Prozeß des Zusammenbackens.

a) Verunreinigung der typischen Kolloidsysteme — WO_3 und MoO_3.

Beim Auswaschen mit Wasser peptisieren die beiden Oxyde. Darum wurden die Suspensionen dieser beiden Oxyde in Wasser 4—5 Tage lang stehen gelassen und dann nach jeweils 12 Stunden die peptisierte Masse durch ein Membranfilter abfiltriert. Nach Erhalt einer genügenden Menge von ausgewaschenen Oxyden wurden dieselben bei 100° getrocknet und die Temperatur-Gewichts-Kurve der so behandelten Pulver aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind graphisch in Fig. 19 und 20 dargestellt.

Aus den in Fig. 19 und 20 dargestellten Ergebnissen ersieht man, daß die entsprechende Kurve für das ursprüngliche und für das ausgewaschene WO_3 und MoO_3 miteinander nicht zusammenfallen, indem die Kurven für WO_3 im allgemeinen einen zusammengesetzten Verlauf besitzen.

b) Verunreinigung eines Salzkristallsystems mit einem anderen Salz, das mit dem ersten System keine Mischkristalle bildet.

Die Untersuchungen wurden mit KCl (1), verunreinigt durch NaCl (2), und mit NaCl, verunreinigt durch KCl, ausgeführt.

Es wurden 4 Lösungen von 28 g KCl und 50 ccm Wasser bei 100° dargestellt. Zu der ersten dieser Lösungen wurde kein NaCl, zu der zweiten 0,001 g, zu der dritten 0,01 g und zu der vierten 1 g NaCl zugefügt. Die so vorbereiteten Lösungen wurden langsam während der Dauer einer Stunde beim Abkühlen bis auf Zimmertemperatur auskristallisieren gelassen.

Es wurden 4 andere an NaCl fast gesättigte Lösungen dargestellt, die 20 g NaCl enthalten. Zu der ersten Lösung wurde kein KCl, zur zweiten 0,001 g, zur dritten 0,01 g und zur vierten 1 g KCl zugesetzt. Die Auskristallisierung wurde bei 80° bis zum Abdampfen von ca. $^2/_3$ der Lösungen durchgeführt.

Die auf diese Weise dargestellten Kristalle aus verunreinigtem KCl und verunreinigtem NaCl wurden durch eine Wasserpumpe abfiltriert und ohne Auswaschen bei 130° 3 Stunden lang getrocknet, 5 Minuten zerrieben und endlich 24 Stun-

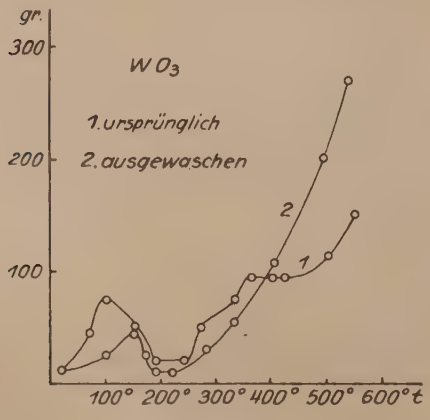


Fig. 19

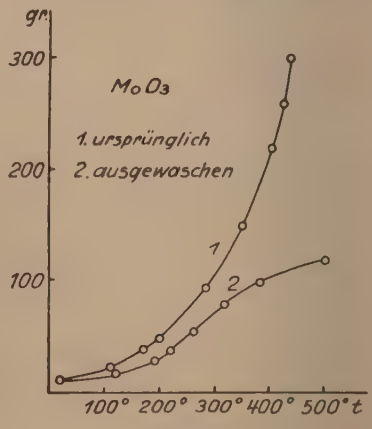


Fig. 20

den lang auf 470° erhitzt, um sie durch dieses Erhitzen genügend zu entwässern.

Aus den Ergebnissen in Fig. 21 und 22 ersieht man, daß die Temperatur-Gewichts-Kurve für das KCl, verunreinigt durch NaCl, und für NaCl, verunreinigt durch KCl, nach links, d. h. nach niedrigeren Temperaturen im Vergleich mit denselben Kurven für reines KCl bzw. NaCl verschoben sind.

Dabei ist die Verschiebung der in Frage kommenden Kurven dem Grad der Verunreinigung nicht proportional, sondern besitzt ganz allgemein genommen den Charakter einer adsorptiven

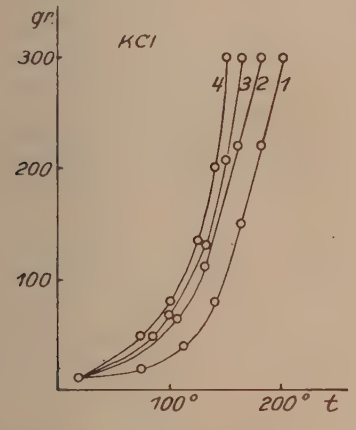


Fig. 21

1. Rein.
2. Verunreinigt durch kleinste Menge NaCl.
3. Verunreinigt durch mehr NaCl.
4. Verunreinigt durch größte Menge NaCl.

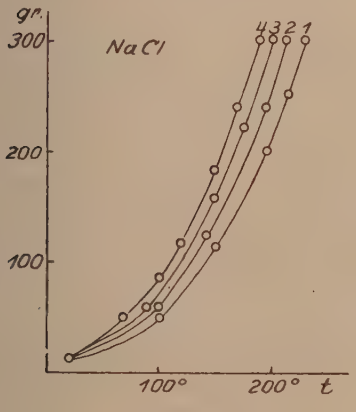


Fig. 22

1. Rein.
2. Verunreinigt durch kleinste Menge KCl.
3. Verunreinigt durch mehr KCl.
4. Verunreinigt durch größte Menge KCl.

Abhängigkeit; der Einfluß der kleineren Verunreinigungen ist entsprechend größer.

Eine genaue graphische Darstellung der soeben festgestellten adsorptiven Abhängigkeit ist nicht möglich, da wir nicht wissen, wie sich z. B. NaCl zwischen der Mutterlauge und den abgeschiedenen KCl-Kristallen genau verteilt.

c) Verunreinigung durch Salze, die mit der Grundsubstanz Mischkristalle bilden.

Es wurden KCl-Kristalle (1), verunreinigt durch KBr (3) und KBr-Kristalle, verunreinigt durch KCl, dargestellt. Auch hier waren die entsprechenden Verunreinigungen mengenmäßig 0,001 g, 0,01 g und 1 g auf 28 g KCl bzw. 51 g KBr in 50 ccm Wasser, d. h. fast gesättigten Lösungen bei 100°. Die ersten Lösungen waren frei von KBr bzw. KCl. Die heißen Lösungen wurden langsam während der Dauer von 1 Stunde bis auf 10° abgekühlt und auskristallisieren gelassen. Die abgeschiedenen Kristalle wurden ohne vorheriges Auswaschen 3 Stunden lang bei 130° erhitzt, 5 Minuten lang zerrieben und endlich 24 Stunden lang auf 470° erhitzt.

Wie man aus den in Fig. 23 und Fig. 24 angegebenen Ergebnissen ersieht, verursachen die Verunreinigungen, die mit Grundkristallsystemen Mischkristalle bilden, eine Verschiebung des Verlaufes der Temperatur-Gewichts-Kurve nach rechts im Gegensatz zur Verschiebung durch Verunreinigungen, die mit den Grundkristallen keine Mischkristalle bilden. Mit steigender Verunreinigung verschiebt sich die entsprechende Kurve immer mehr nach rechts, d. h. nach höheren Temperaturen zu.

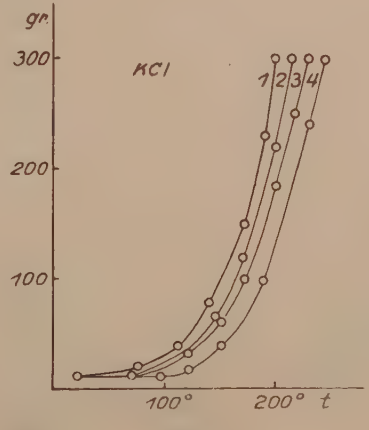


Fig. 23

1. Rein.
2. Verunreinigt durch kleinste Menge KBr.
3. Verunreinigt durch mehr KBr.
4. Verunreinigt durch größte Menge KBr.

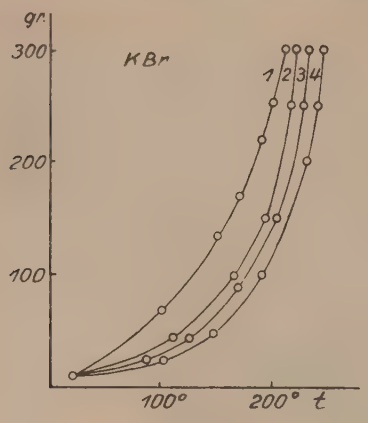


Fig. 24

1. Rein.
2. Verunreinigt durch kleinste Menge KCl.
3. Verunreinigt durch mehr KCl.
4. Verunreinigt durch größte Menge KCl.

Dabei erfolgt auch hier die Beeinflussung „adsorptiv".

Bei den Versuchen unter b) und c) wie bei allen Versuchen mit KCl-, NaCl- usw. Pulvern ist die Erscheinung des Zusammenbackens nicht vollkommen rein insofern, als bei allen Versuchen mehrere Faktoren einen Einfluß auf den Prozeß des Zusammensinterns haben. Die von uns in dieser Arbeit gezogenen Schlußfolgerungen sind aber trotzdem richtig, da wir bei den Versuchen immer solche Bedingungen auswählen, daß nur der Einfluß des uns interessierenden Faktors eine größere Rolle spielt. So sind z. B. bei den beschriebenen Versuchen mit verunreinigten KCl—NaCl- und KCl—KBr-Kristallsystemen diese entweder gleiche Zeiten bei gegebener Temperatur erhitzt oder verschieden lange Zeiten bei verschiedenen Temperaturen, aber so, daß durch dieses Erhitzen das Altern des Kristallsystems bei höherer Temperatur möglichst gleich bleibt.

Das Altern der Präparate war im letzten Falle unvermeidlich, da durch die in Frage kommende Entwässerung die Präparate von dem innerlich und äußerlich adsorbierten Wasser weitgehend befreit werden. Wie wir gesehen haben, hat das innerlich eingeschlossene Wasser einen besonders großen Einfluß auf den Gang der Temperatur-Gewichts-Kurve.

d) Zusammenhang zwischen Hofmeisterscher Ionenreihe und dem Prozeß des Zusammenbackens.

Meine Untersuchungen[20]) über die Verunreinigung mit ca. 20 verschiedenen, typisch kristallinen und typisch kolloiden Systemen — Hydraten, Sulfaten, Phosphaten, Arsenaten, Karbonaten usw. — mit allen möglichen Löslichkeiten im Wasser, haben gezeigt, daß diese Verunreinigungen der Anionenreihe von Hofmeister folgen.

KCl wurde durch geringe Mengen von K_2SO_4, KNO_3, $KClO_3$ und NaCl durch Na_2SO_4, $NaNO_3$ und $NaClO_3$ verunreinigt.

Von Präparat (1) (KCl) wurden 4 bei 100° gesättigte Lösungen — 28 g Salz in 50 ccm Wasser — dargestellt. Der ersten Lösung wurde nichts, zur zweiten 1,7 g K_2SO_4, zur dritten 1 g KNO_3 und zur vierten 1,2 g $KClO_3$ hinzugefügt, welche Mengen in äquivalenten Verhältnissen zueinander stehen.

Die so vorbereiteten Lösungen wurden langsam während der Dauer von 1 Stunde bei Abkühlung bis auf 15° auskristallisieren gelassen.

Es wurden in analoger Weise NaCl (20 g) mit 1,4 g $NaSO_4$, 0,8 g $NaNO_3$ und 1 g $NaClO_3$ versetzt sowie eine nicht verunreinigte Lösung aufbewahrt. Die verunreinigten Lösungen wurden bei 80° an Luft bis auf $^1/_3$ eingedampft.

Die durch Wasserstrahlpumpe abfiltrierten Kristallmassen von KCl und NaCl wurden ohne Auswaschen 12 Stunden lang auf 130° erhitzt, 5 Minuten lang zerrieben und zuletzt die KCl-Präparate 36 Stunden lang auf 300°, die NaCl Präparate 5 Tage lang auf 230° erhitzt.

Die Temperatur-Gewichts-Kurven der so dargestellten, verschieden stark verunreinigten KCl- und NaCl-Präparate sind in Fig. 25 und 26 graphisch dargestellt.

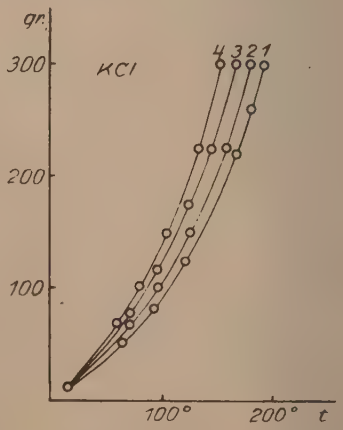


Fig. 25

1. Rein.
2. Verunreinigt durch K_2SO_4.
3. Verunreinigt durch KNO_3.
4. Verunreinigt durch $KClO_3$.

[20]) D. Balarew, Z. analyt. Chem. **120**, 393 (1940); **122**, 289 (1941).

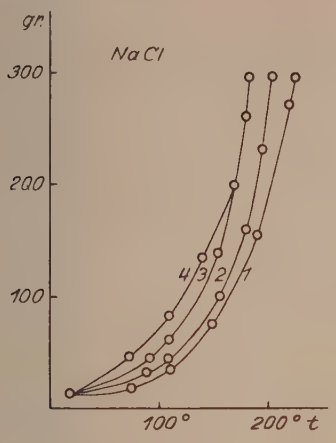


Fig. 26

1. Rein.
2. Verunreinigt durch Na_2SO_4.
3. Verunreinigt durch $NaNO_3$.
4. Verunreinigt durch $NaClO_3$.

Das durch $NaClO_3$ verunreinigte NaCl-Präparat konnte nur bis zu Temperaturen von ca. 200° und einem Gewicht von 200 g — das größte Gewicht, das wir bei unseren Versuchen gebraucht haben, verfolgt werden.

Trotzdem die Lage der Temperatur-Gewichts-Kurven der Reihe von Hofmeister folgt, ist es wahrscheinlich, daß dieses Zusammenfallen nicht nur im Zusammenhang mit dem reinen Einfluß der entsprechenden Anionen steht, sondern auch mit dem Schmelzen der Verunreinigungen bzw. einem Eutektikum des KCl bzw. NaCl und ihren Verunreinigungen.

9. Die Beeinflussung der Auskristallisiergeschwindigkeit eines Salzes auf den Prozeß des Zusammenbackens.

Von dem KCl-Präparat (1) wurden gesättigte Lösungen bei 80° — ca. 70 g KCl in 150 ccm Wasser — dargestellt. Dann wurde eine solche Lösung in einen Wasserthermostat gebracht, dessen Temperatur für eine möglichst langsame und regelmäßige Auskristallisation — mit Hilfe eines Kontaktthermometers — während der Dauer von einer Woche bis auf 10° erniedrigt wurde. Die dargestellten Kristallmassen von KCl wurden nach Abfiltrieren mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe ohne Auswaschen an Luft von gewöhnlicher Feuchtigkeit 1 Tag lang, dann in einem Exsikator über konzentrierter H_2SO_4 5 Tage lang, 5 Minuten lang zerrieben, über P_2O_5 ohne Vakuum 5 Tage lang und zuletzt über P_2O_5 mit Vakuum 20 Tage lang stehen gelassen.

Es wurde andererseits eine solche heiße Lösung in eine mit kaltem Wasser (9°) abgekühlte Platinschale eintropfen gelassen, also möglichst schnell zum Auskristallisieren gebracht. Das dargestellte KCl-Pulver wurde abfiltriert, ohne Auswaschen gleich über P_2O_5 im Vakuum 15 Tage lang getrocknet. Das so getrocknete Pulver war sehr hoch dispers.

Aus den Ergebnissen der Temperatur-Gewichts-Kurven (Fig. 27) ersieht man, daß dieselbe für das möglichst langsam auskristallisierte, grobkörnige KCl weiter rechts in bezug auf die Kurve des möglichst schnell auskristallisierten, feinkörnigen KCl zu liegen kommt.

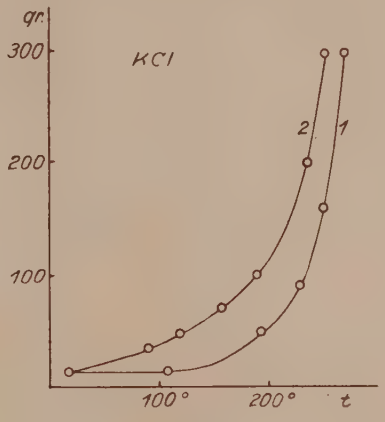


Fig. 27

1. Auskristallisiert langsam — in einer Woche.
2. Auskristallisiert möglichst schnell.

Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der bereits von uns festgestellten Verschiebung der Temperatur-Gewichts-Kurve beim Altern eines pulverisierten Kristallpulvers beim Stehenlassen an Luft.

Nach den Ergebnissen über den Einfluß des Zerteilungsgrades auf den Prozeß des Zusammenbackens müßte man das Gegenteil erwarten — nämlich die Kurve des schnell auskristallisierten feinkörnigen KCl-Präparates müßte nach rechts in bezug auf die Kurve des langsam auskristallisierten zu liegen kommen.

Dieser Befund kann vom Standpunkt meiner Theorie aus folgendermaßen gedeutet werden.

Bei allen unseren Versuchen in dieser Arbeit, speziell für KCl-Pulver, hängt der Verlauf der Temperatur-Gewichts-Kurve von 5 Umständen ab, wie das in Abschnitt 6 bereits erklärt war. Speziell im letzten Falle bei dem schnell und langsam auskristallisierten KCl steht die Frage bezüglich dieser 5 Faktoren folgendermaßen:

1. Die Anzahl der zusammengebackenen Stellen wird zweifellos bei dem schnell auskristallisierten KCl größer sein als bei langsam auskristallisiertem. Die Temperatur-Gewichts-Kurve der schnell dargestellten Pulver muß hier nach rechts verschoben sein.

2. Der Grad des Zusammenbackens der Kristallteilchen des schnell gebildeten KCl muß auch schwächer sein als der des langsam auskristallisierten, da die Kristallteilchen des letzteren — nicht der Verwachsungskonglomerate als Ganzes genommen — 5 Minuten lang zerrieben und also genügend verletzt sind. Die verletzten und die „frischen" oberflächlich liegenden Bestandteile müßten bei einer entsprechend niedrigeren Temperatur erweichen.

Die oberflächlich liegenden Bestandteile der alten nicht zerriebenen Kristallpulver müssen bei einer höheren Temperatur erweichen als die der frischen Realkristallsysteme, aber der Unterschied der beiden Temperaturen wird in diesem Falle verhältnismäßig klein sein.

3. Die länger zerriebenen Kristallpulver werden stärker miteinander verwachsen, und es müssen also ihre Temperatur-Gewichts-Kurven nach links verschoben werden.

4. und 5. Die Kraft, die zum gegenseitigen Versetzen der Teilchen erforderlich ist, d. h. der Widerstand, dem das Schäufelchen im Pulver begegnet, wird bei schnell auskristallisierten KCl-Pulvern kleiner sein als bei den langsam auskristallisierten, da die Kristallteilchen in dem ersten Falle in ihrer äußeren Form regelmäßiger sind und da der Platintiegel dank der hohen Dispersität vom ersten Pulver nur 6 g, anstatt 8 g vom schnell auskristallisierten Pulver (siehe Tabelle I) aufzunehmen vermag.

Bei den in Fig. 27 dargestellten Ergebnissen ist also die schließliche Beeinflussung durch die 5 verschiedenen Ursachen eine solche, daß die Temperatur-Gewichts-Kurve des langsam dargestellten Präparats weiter rechts im Vergleich zu der schneller auskristallisierten liegt.

Aus dem auf S. 278 Gesagten geht hervor, daß ein Einfluß auf den Prozeß des Zusammenbackens auch die Art und Weise haben wird, nach welcher die Rekristallisation der erhitzten amorphen Massen, der Skelette und der Makrokristalle verläuft.

10. Verfolgung des Prozesses des Zusammenbackens bis zu der Schmelztemperatur eines Salzes.

Es wurde mit niedrigschmelzenden Salzen, nämlich $PbCl_2$ (8) — Schmelzpunkt 370° — und $PbBr_2$ (9) — Schmelzpunkt 500° — gearbeitet.

Da das Präparat $PbCl_2$ sehr feinkörnig war, vermindert es sein Volum beim Schmelzen sehr stark. Darum wurde das Präparat zuvor geschmolzen und 5 Minuten lang zerrieben.

Die auf Fig. 28 und 29 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die Temperatur-Gewichts-Kurve bei ihrer Verfolgung bis zur Schmelztemperatur durch ein Maximum gehen, wie man das auch erwarten konnte.

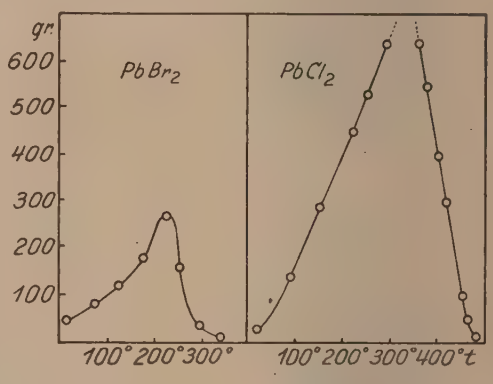


Fig. 28 Fig. 29

Es besteht also zwischen dem Zusammenbacken eines Kristallpulvers und der Erweichung eines Kristallsystems in der Nähe des Schmelzpunktes eine genetische Bindung.

Übersicht der erhaltenen Ergebnisse.

Das in dieser Arbeit dargestellte experimentelle Material, ergänzt und in Verbindung gebracht mit manchen bereits bekannten Tatsachen, erlaubt noch folgende Behauptungen über den Vorgang des Zusammenbackens der Kristallpulver beim Erhitzen.

1. Die heute allgemeine Annahme, daß eine Temperatur des Zusammenbackens existiert, die für gegebene Kristallsysteme mit bestimmten Kristallgittern charakteristisch ist und bei welcher das Pulver des Kristallsystems zusammenbäckt, ist fehlerhaft, da unsere Versuche gezeigt haben, daß der Prozeß des Zusammenbackens stark von der Vorgeschichte des Kristallsystems und von der Gasumgebung, in welcher das System vor oder während der Bestimmung der Temperatur-Gewichts-Kurve erhitzt wird, abhängig ist.

2. Die Methode, die Tammann zur Bestimmung der Temperatur des Zusammenbackens vorwiegend benutzt, ist nicht sehr genau, da diese Temperatur von der Kraft, die den Rührer in Drehung versetzt, und von der Oberfläche des Rührers abhängt.

Wie aus den dargestellten experimentellen Ergebnissen zu ersehen ist und wie schon erwähnt, wurde von uns nicht eine bestimmte Temperatur des Zusammenbackens bestimmt, sondern überhaupt der Vorgang des Zusammenbackens bei Erhöhung (und Erniedrigung) der Temperatur verfolgt. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen ersieht man, daß die Temperatur-Gewichts-Kurve nach unserer ersten Methode öfters einen Gang besitzt, der zeigt, daß es eine Temperatur bzw. ein Temperaturgebiet gibt, bei welchem das Schäufelchen am stärksten seine Umdrehungsgeschwindigkeit verlangsamt, ein Beweis, daß dann das Zusammenbacken in dem System am stärksten erfolgt, wobei die Temperatur-Gewichts-Kurve einen scharfen Knick nach oben macht. Aus diesem Gang könnte man übrigens eine Temperatur definieren, die tatsächlich charakteristisch für ein gegebenes Kristallsystem ist.

Falls man die „Temperatur des Zusammenbackens" der entsprechenden KCl-Pulver (vgl. Punkt 3, Tabelle II) für 300, 100 und 50 g Zugewicht bestimmt, so ist der Unterschied zwischen den entsprechenden Zusammenbacktemperaturen genügend groß und dem Sinne nach verschieden, wie man das aus den in Tabelle III angegebenen Ergebnissen ersieht.

Tabelle III.

Gewicht g	Temperatur des Zusammenbackens des KCl erhitzt 230°—5 Tage	Differenz	KCl erhitzt 470°—5 Tage	Differenz	KCl erhitzt 230°—15 Tage
300	235°	25°	210°	35°	245°
100	195°	15°	180°	35°	215°
50	185°	35°	150°	45°	195°

Wenn man aber die Tangenten an die beiden Asymptoten der entsprechenden Kurven zeichnet, wie das auf Fig. 30, 31 und 32 gemacht ist, so gibt uns der Schnittpunkt deren Winkelhalbierender mit der entsprechenden Kurve eine Temperatur bzw. ein Temperaturgebiet an, das wir als absolutes Maß der Temperatur des Zusammenbackens nehmen können und die wir Temperatur des Zusammenbackens nennen werden.

Die so bestimmte Temperatur des Zusammenbackens hängt nicht von der Größe der Oberfläche des Schäufelchens unseres Apparats und auch nicht von der Kraft, die das Schäufelchen dreht, ab.

4. Der Gang des Vorganges des Zusammenbackens bzw. die Temperatur des Zusammenbackens ist mehr oder weniger verschieden bei

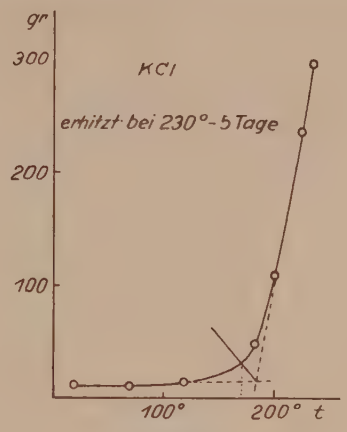


Fig. 30

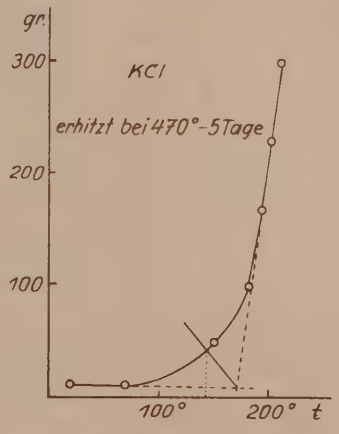


Fig. 31

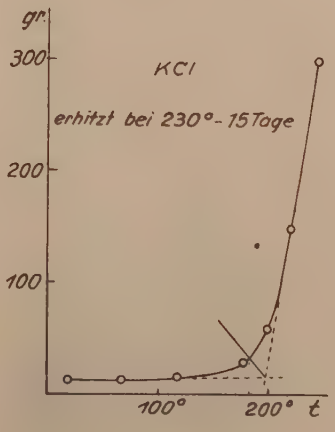


Fig. 32

verschieden lange und verschieden hoch erhitzten Pulvern (Ergebnisse 3 und 4), bei verschiedenem Wassergehalt (Ergebnisse 5), bei verschiedenem Zerteilungsgrad und verschiedenem Altern beim Stehenlassen der zerriebenen Pulver an der Luft mit gewöhnlicher Feuchtigkeit (Ergebnisse 6), bei verschiedenen Kristallisierungsgeschwindigkeiten der Kristallsysteme (Ergebnisse 9) und bei verschiedenen Verunreinigungen und für verschiedene Gasumgebung der Kristallsysteme (Ergebnisse 7 und 8).

Für ein und denselben Stoff erreichen die in Frage kommenden Unterschiede z. B. für 300 g Zugewicht bei KCl bis zu 215°.

5. Die Tatsache, daß einerseits der Prozeß bzw. die Temperatur des Zusammenbackens von der Bearbeitung des Präparates im weiteren Sinne des Wortes und von der Verunreinigung des letzteren abhängt, und andererseits, daß die Veränderung der Temperatur des Zusammenbackens der Kristallsysteme bei höheren und niedrigeren Erhitzungen umkehrbar ineinander übergeht (Ergebnisse 1 und 2) stellt die 12. Tatsache dar für die Grundannahme meiner Theorie, nämlich, daß die Realkristallsysteme dispergiert sind und daß dieser Bau thermodynamische Grundlagen hat.

6. Das echte Zusammenbacken der Kristallpulver wird an erster Stelle durch die Erweichung der oberflächlich liegenden Bestandteile der erhitzten Verwachsungskonglomerate bestimmt. Dafür spricht der von uns festgestellte genetische Zusammenhang zwischen dem Zusammenbacken eines Kristallpulvers und die Erweichung eines Kristallsystems in der Nähe unterhalb seiner Schmelztemperatur (Ergebnisse 10).

Bei Erhöhung der Temperatur erweichen allmählich die oberflächlich liegenden Bestandteile des Realkristallsystems — ohne typischen Kristallbau — und das Innere der Elementarkriställchen — mit typischem Kristallbau. Die Erweichung der ersten Bestandteile ist aber immer bedeutender im Vergleich zu der Erweichung der letzteren. Das meßbare Zusammenbacken fängt nämlich in dem Temperaturgebiet an, in dem die Erweichung der oberflächlich liegenden Bestandteile des Realkristallsystems soweit und so tief erfolgt ist, daß der Zustand und die Masse der erweichten Teile bereits ein solcher ist, daß ein merkliches Zusammenbacken erfolgen kann.

Die Erweichung der oberflächlich liegenden Bestandteile der Realkristallsysteme kann aber für sich allein das beobachtete starke Zusammenbacken der Kristallpulver nicht erklären, da die Teile der nicht gepreßten Pulver sich nur in einer sehr kleinen Anzahl von Punkten berühren. Dieselbe Erweichung aber erlaubt den vorhandenen Verwachsungskonglomeraten in solche rekristallisieren zu beginnen, die thermodynamisch bei den neuen Bedingungen – hohe oder niedrige Temperatur, entsprechende Verunreinigung, entsprechende Gasumgebung usw. — stabil sind. Bei dieser Rekristallisation findet ein ständiges oder abwechselndes Umsetzen der Elementarkriställchen der Verwachsungskonglomerate statt, dank dem eine große Anzahl von Elementarkriställchen der verschiedenen Pulverteilchen in „neuere" Berührung kommt und dabei zusammenbacken können.

Die Erscheinung des Zusammenbackens wie auch die Erscheinung der echten Reaktionen im festen Zustande steht übrigens in gewisser Beziehung zu dem Prozeß der Rekristallisation der verwandten Pulver, dank der die letzteren sich als Verwachsungskonglomerate ihrem Gleichgewichtszustand bei den vorhandenen Bedingungen nähern können.

Die in Frage kommende Rekristallisation verläuft, wie wir gesehen haben, am stärksten bei amorphen Massen und Skeletten und am schwächsten bei Makrokristallen. Darum muß der Einfluß der Rekristallisation auf den Grad des Zusammenbackens bei den Pulvern von Makrokristallen am schwächsten sein.

Außer dem echten Zusammenbacken (siehe Abschnitt 5) findet beim Erhitzen eines genügend wasserhaltigen löslichen Salzes ein Zusammenbacken statt, das in der Tat den Charakter einer Auskristallisation der im Inneren des Systems eingeschlossenen wässerigen Lösungen besitzt. Diese Art von Zusammenbacken kommt beim Erhitzen von wenig löslichen Salzen praktisch nicht vor.

8. Der festgestellte genetische Zusammenhang zwischen dem Zusammenbacken der Kristallpulver und der Erweichung von Kristallsystemen unter ihren Schmelzpunkt ist folgenderweise zu erklären.

Bei Erhöhung der Temperatur erweichen die oberflächlich liegenden Bestandteile der Realkristallsysteme immer weiter und tiefer bis deren Anteil und die Erweichung so groß geworden ist, daß eine merklich schnelle Rekristallisation im weiteren Sinne des Wortes beginnt, durch welche nach der oben beschriebenen Weise das meßbare Zusammenbacken beginnt. Beim weiteren Erhöhen der Temperatur steigt der Grad des Zusammenbackens „kapillar", nämlich dank der weiteren Vergrößerung der Menge der erweichten, oberflächlich liegenden Bestandteile, dank der stärkeren Erweichung derselben und dank der

Vergrößerung der Anzahl der sich berührenden Stellen.

Bei einer genügend hohen Temperatur wird aber die Menge der erweichten Teile des Kristallsystems und der Erweichungsgrad so groß — die oberflächlich liegenden Bestandteile des Realkristallsystems verflüssigen sich immer stärker — daß eine Verminderung des Zusammenbackens beginnt.

Es ist klar, daß man bei der Erklärung des Prozesses des Zusammenbackens von dem soeben entwickelten Standpunkt aus nicht von Erweichung der Oberfläche der Pulverteilchen sprechen kann, sondern von einer Erweichung der oberflächlich liegenden Bestandteile — sowohl innerer als auch äußerer — des Realkristallsystems als Verwachsungskonglomerat.

9. Die von uns festgestellten Tatsachen für die Erscheinung des Zusammenbackens stellen einen direkten experimentellen Beweis dar, daß die oberflächlich liegenden Bestandteile eines Realkristallsystems — als auch die Oberfläche — oberhalb des absoluten Nullpunktes keinen typischen Kristallbau besitzen, daß sie also sozusagen „geschmolzen sind".

Dadurch erhält meine Vorstellung über den Vorgang des Schmelzens[21]) eine neue experimentelle Bestätigung.

10. Die spezifische Einwirkung der verschiedenen Verunreinigungen auf den Prozeß des Zusammenbackens bekommt vom Standpunkt meiner Theorie aus folgende Erklärung.

Nach meiner Theorie vom Bau der Realkristallsysteme[22]) wird die Stabilität der letzteren durch ihren Verwachsungskonglomeratbau und spezieller durch den entsprechenden inhomogenen Bau der oberflächlich liegenden Bestandteile realisiert. Die Verunreinigung eines Kristallsystems ist eine Notwendigkeit zur Bildung und Existenz desselben.

In den einfachsten Grenzfällen werden sich bei der Bildung von Mischkristallen die beiden Komponenten ganz allgemein sowohl in dem Inneren der Elementarkriställchen als auch in den oberflächlich liegenden Bestandteilen miteinander mischen, nämlich nach verschiedener Art und Weise bzw. Verhältnissen bei verschiedenen Mischkristallsystemen.

Bei den verunreinigten Systemen ohne Bildung von Mischkristallen ist das Innere der Elementarkriställchen ausschließlich aus der einen Komponente aufgebaut, die andere ist entsprechend in den oberflächlich liegenden Bestandteilen, festen Bindungen, Ecken, Kanten, Oberflächen — verteilt, innerlich und äußerlich bzw. nach innen und nach außen adsorbiert.

Von diesem Standpunkt aus könnten tatsächlich manche Verunreinigungen die Temperatur-Gewichts-Kurve bei höherer Temperatur nach rechts, andere bei niedrigerer Temperatur nach links verschieben, wie das wirklich von uns experimentell gefunden wurde.

Gase können ebenfalls den Gang der Temperatur-Gewichts-Kurve verschieben, da die verschiedenen Gase in verschiedenen Mengen und verschiedenen Tiefen in den oberflächlich liegenden Bestandteilen eines Realkristallsystems äußerlich und innerlich bzw. nach außen und nach innen adsorbiert werden[23]).

Die so verschieden stark verunreinigten Kristallsysteme stellen verschiedene Verwachsungskonglomerate im breiteren Sinne des Wortes dar und müßten also einen entsprechend verschiedenen Gang der Temperatur-Gewichts-Kurve besitzen.

11. Wir müssen frische und alte Systeme nach ihrem Bau im weiteren Sinne des Wortes unterscheiden: Wie groß und wie orientiert die Elementarkriställchen des Systems sind, ob die entsprechenden Verwachsungskonglomerate noch ihre äußere Form behalten, d. h. ob sie so bleiben, wie sie einmal gebildet sind oder verletzt sind, ob sich die oberflächlich liegenden Bestandteile des Systems im „Gleichgewicht" befinden usw.[23]). Die frischen und die alten Kristallsysteme besitzen ihre eigene Temperatur des Zusammenbackens.

12. Bei allen unseren Versuchen zur Verfolgung des Zusammenbackprozesses nach den beiden Arbeitsweisen haben wir eine aus wenigstens 5 Ursachen zusammengesetzte Beeinflussung (Abschnitt 6), welcher Umstand bei der Deutung aller unserer Ergebnisse in Betracht gezogen werden muß.

Zusammenfassung.

Es wurde in dieser Arbeit der Prozeß des Zusammenbackens von Kristallpulvern beim Erhitzen verfolgt und festgestellt:

daß durch Verfolgung der Temperatur-Gewichts-Kurven eine einzige Temperatur als Maß für das Zusammenbacken bestimmt werden kann;

daß die Temperatur des Zusammenbackens stark von der Vorgeschichte des Kristallsystems abhängt und für ein und dasselbe Salzpulver

[21]) D. Balarew, Kolloid-Z. 99, 157 (1942).
[22]) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939).
[23]) D. Balarew, Kolloid-Z. 88, 168 (1939).

bei verschiedener Bearbeitung ein Unterschied bis zu 215° auftreten kann;

daß die Erscheinungen des Zusammenbackens eine neue Bestätigung der Grundannahme meiner Theorie des Baues der Realkristallsysteme und spezieller meiner Erklärung des sprungweisen Verlaufes des Prozesses des Schmelzens darstellen;

daß durch Verfolgung des Prozesses des Zusammenbackens eine neue experimentelle Bestätigung gefunden wurde, nämlich, daß die oberflächlich liegenden Bestandteile — die festen Bindungen, Ecken, Kanten und die Oberflächen — eines Realkristallsystems keinen typischen Kristallbau besitzen, sondern daß sie oberhalb des absoluten Nullpunktes mehr oder weniger „geschmolzen" sind und

daß durch die letzte Schlußfolgerung meine Ansicht über den Verlauf der sogenannten Reaktionen im festen Zustande eine ganz sichere experimentelle Bestätigung erhält.

Aus dem Bakteriologischen Laboratorium des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Jena.

Zur Anwendung der Liesegangschen Achattheorien.

Von H. Knöll (Jena). (Eingegangen am 23. August 1942)

Die unerschöpfliche Fülle der Achatstrukturen, denn man findet sicher keine zwei auch nur annähernd gleiche Stücke, läßt jeden einzelnen Stein als ein Individuum zu einem Dokument werden. Seine Ringe oder vielmehr seine Schichtensysteme sollen Kunde geben von seiner Entstehung, aber immer noch ist keine Einigkeit erzielt worden, wie im einzelnen die Strukturen zu deuten sind.

Wie es aber Dokumente gibt, die schwer, und andere wieder, die leicht zu lesen sind, so muß es auch erlaubt sein, bei der Deutung von Achatstrukturen zuerst einmal bei Einfachem anzufangen und die Theorien an Hand eines anscheinend leichter deutbaren Steines zu überprüfen. Dabei wird man besonderes Augenmerk darauf zu richten haben, daß man Stücke findet, die wenigstens in diesem einen Fall eine klare Entscheidung dadurch ermöglichen, daß sie gestatten, die eine oder andere Theorie seiner Entstehung offenkundig auszuschließen.

Zwei Theorien stehen letzten Endes gegenüber. Beide nehmen an, daß in präexistierenden Hohlräumen durch Ausflockung eines Kieselsäuresols der Achat entsteht. Um das „Wie" aber geht der Streit. Haidinger und Noeggerath nahmen ein appositionelles Wachstum an. Schicht auf Schicht soll sich danach an der Innenwand des Hohlraumes abgeschieden haben. Äußere Rhythmen, wie z. B. Klimaschwankungen, Schwankungen der Vulkantätigkeit, bedingten durch Schwankung in der Zufuhr des Materials die wechselnde Ausbildung der Schichten. Nur in der Frage, wie das Material, das die einzelnen Achatschichten bildet, in den Hohlraum gelangt, gingen die Meinungen der beiden Forscher auseinander.

Demgegenüber nahm Liesegang[1, 2]) an, daß die Achatbildung entweder durch Diffusion von Substanzen in ein Kieselsäuregel erfolge, wobei die charakteristische Schichtung durch rhythmische Fällungen nach dem Prinzip der Liesegangschen Rhythmen entstehe, oder aber, daß ohne vorheriges Vorhandensein eines Gels die Schichtung durch Diffusion eines Fällenden gegen ein in einem Hohlraum eingeschlossenes Kieselsäuresol bzw. eine wasserglasähnliche Lösung erfolge. Wenn im zweiten Falle dann ein Gel gebildet ist, ist natürlich eine Ausbildung weiterer Rhythmen nach dem ersten Prinzip möglich. Das Wichtige der Liesegangschen Theorie ist jedenfalls, daß sie kein sukzessives appositionelles Wachstum, wie etwa bei den konzentrischen Ablagerungen in Leitungsrohren, z. B. der Karlsbader Quellen, und damit keine äußeren Rhythmen als Ursache annimmt. Das Grundmaterial zum Aufbau des Achates, das Kieselsäuresol oder -gel, ist bereits von Anfang an im Hohlraum vorhanden. Nicht Apposition, innere Rhythmik bedingt die Schichtbildung. Durch zahlreiche Experimente konnte Liesegang beweisen, daß ohne Annahme äußerer Rhythmen die Schichtbildung durch Diffusion eines Fällenden sowohl bei Annahme einer Silikatlösung bzw. eines Sols als auch eines Gels als Grundsubstanz möglich ist.

Auf Grund einer Arbeit von Heinz[3]) über Entstehung, Verwitterung und künstliche Färbung von Achaten, die sich im wesentlichen mit der mineralogischen und chemischen Unter-

[1]) R. E. Liesegang, Die Achate (Dresden 1915).
[2]) R. E. Liesegang, Chemie der Erde 6, 143 (1931).
[3]) Heinz, Chemie der Erde 4, 501 (1930).

suchung der einzelnen Achatschichten beschäftigt, kommen nun Linck und Heinz[4]) wieder zur alten Auffassung zurück, nach der äußere Rhythmen die Schichtungen bedingen sollen. Die einzelnen Schichten der Achate werden demzufolge nacheinander an der Wand des Hohlraumes abgesetzt, der sich dadurch immer mehr konzentrisch verkleinert. Äußere klimatische Einflüsse bedingen die Zufuhr der beiden Komponenten, die zur Gelschichtbildung notwendig sind, Kieselsäuresol und Elektrolytlösung. Das Kieselsäuresol soll sich in ausgedehnter Weise in der Trockenzeit bilden, in der nassen Jahreszeit eine Lösung der Karbonate und Sulfate, der alkalischen und erdalkalischen Metalle erfolgen, die das Kieselsäuresol ausfällen. Zu verschiedenen Zeiten sollen diese beiden Flüssigkeitssysteme abwechselnd die Hohlräume erfüllen. Dabei wird offengelassen, ob die Flüssigkeiten durch Spaltenöffnungen oder infolge Diffusion durch schon gebildete Gelschichten in den Hohlraum eindringen. Solche Annahmen sind nicht ohne größere Schwierigkeiten zu verstehen. Warum führt z. B. der abwechselnde Antransport des Sols und des Fällenden nicht schon außerhalb der ersten Schicht des Achates und in den Diffusionswegen zur Gelbildung? Wenn aber wirklich die beiden Komponenten doch offenkundig auch unter Wirkung der Schwerkraft in den Hohlraum eindringen, wie ist es dann möglich, daß so überaus streng konzentrische Schichten wie doch bei der großen Mehrzahl der Festungsachate entstehen und sich nicht durch die Schwere an der tiefsten Stelle das meiste Material ansammelt, insbesondere wenn das Eindringen in den Hohlraum durch relativ große Öffnungen erfolgt? Bei Bänderachaten könnte etwas Ähnliches vorkommen. Ob es hier aber nicht auch noch andere Deutungen gibt, sei später kurz besprochen[5]).

Ein Achat, den ich der Freundlichkeit von Herrn Pfarrer Hobein, Bad Kreuznach, verdanke, und der im folgenden abgebildet und besprochen werden soll, scheint nun offenkundig eine Entstehung durch appositionelles Wachstum auszuschließen und nur durch die Liesegangsche Theorie erklärt werden zu können. Fig. 1 und 2 geben die Unterseite und die Oberseite dieses Achates in 1,3facher Vergrößerung wieder. Die Platte hat eine Stärke von 19 mm. Das leider nicht vollständige Stück scheint schon als Bruchstück geschnitten und geschliffen zu sein, wenigstens finden sich keinerlei scharfe Kanten. Sie sind vielmehr alle sorgfältig facettiert. Auch eine Gelbfärbung (auf der Figur dunkel) ist von der auf Fig. 1 an der rechten Seite gelegenen Bruchstelle aus in die im übrigen farblosen Zonen des Achates eingezogen. Über die Herkunft des Steines ist nichts Näheres bekannt. Die Mikrotaraufnahmen im Auflicht, die ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Hauser, Mikroabteilung der Firma Carl Zeiss, Jena, verdanke, sind mit einem Blaufilter hergestellt. Dadurch treten die durch Eisen leicht gelb gefärbten Ringsysteme in der Figur viel deutlicher als im Original hervor. Die Zentren dieses Röhrenachates sind, wie besonders auf Fig. 3 (5fache Vergr.) deutlich zu sehen, feine Röhrchen von ca. 0,3 mm Durchmesser, die von einer fast klaren und daher im Auflicht schwarz erscheinenden Zone von 3 mm Durchmesser umgeben sind. Nach außen hin schließt diese durchsichtige Zone, wie ebenfalls in Fig. 3 deutlich zu sehen, mit einer dünnen Lage feinster Kristalle ab. An diese Kristallage schließt sich nach außen ein System zum Teil durch fein verteiltes Eisenpigment gelblich gefärbter Schichten an, deren Abstand voneinander relativ unregelmäßig ist. Nach außen folgt dann eine bläulich opake Zone, in der mit bloßem Auge eine Reihe weißlicher Ringe zu sehen ist. Bei stärkerer Vergrößerung zeigen sich zwischen diesen weißlichen Ringen eine Reihe feiner Linien. Dieses regelmäßige Abwechseln gröberer und feinerer Linien ähnelt sehr den bekannten primären und sekundären Rhythmen bei Liesegangschen Ringen aus Silberchromat in chloridhaltiger Gelatine. An diese Zone anschließend folgt wiederum eine Reihe gelb gefärbter Schichten, zum Teil von großer Feinheit, an die sich nach außen ein Band bläulich opaken Aussehens anschließt, in dem nur bei mikroskopischer Betrachtung zahlreiche feine Ringsysteme deutlich erkennbar sind. Nach außen folgt dann unter der Zone größerer Quarzkristalle ein breiteres, undurchsichtig weißes Band, das aus zahlreichen einzelnen Schichten aufgebaut ist und selbst noch einmal in eine innere hellere und äußere etwas dunklere Hälfte zerfällt. Zahl und Feinheit der Schichten dieses Steines entsprechen

[4]) Linck und Heinz, Chemie der Erde 4, 526 (1930).

[5]) Brockmeier (Zbl. Mineralog. Abt. A 1927, 164) hat besonders die Bakterien als wesentlich für die Achatbildung angesehen. Gerade von bakteriologischer Seite müssen aber dagegen starke Bedenken erhoben werden. Daß aus dem Humusboden tropischer Wälder besonders reichlich organische Stoffe in die Tiefe und in Achatmandeln gelangen, wo dann Bakterien durch ihr Wachstum in diesem guten Nährboden das Wasser direkt zähflüssig machen sollen, ist wohl sicher nicht richtig. Auch daß sich relativ große Bakterienkolonien in den einzelnen Gelschichten bilden (z. B. Bakterienkolonien von 8,5 mm Durchmesser), muß als ausgeschlossen angesehen werden.

vollkommen denen eines Festungsachates, und man würde sicher, wenn nur ein Bruchstück dieses Schnittes ohne die Diffusionszentren vorliegen würde, den Stein nicht für einen Röhrenachat halten.

Form und Struktur des vorliegenden Achates sind, wie auch aus den Abbildungen deutlich hervorgeht, von den Systemen der beiden Röhrchengruppen bestimmt. Diese Röhrchen sind nur nach der Art der Silikatgewächsbildung zu erklären. Form, Größe, Verzweigungen, alles stimmt genau mit den Gebilden überein, wie man sie z. B. nach Einwerfen eines Kristalles von Eisenchlorid in Wasserglaslösung entstehen sieht. Die im Verhältnis zum Röhrendurchmesser von 0,3 mm breite durchsichtige Zone um die Röhrchen herum gestattet in diesem Falle gut eine mikroskopische Untersuchung. Bei geeigneter Beleuchtung kann man die die vorliegende Achatplatte leicht schräg durchsetzenden Röhrchen in ihrem ganzen Verlauf überblicken. Entstehen konnten diese Silikatgewächse im Falle unseres Achates nur, wenn ein Hohlraum weitgehend mit Kieselsäuresol bzw. einer wasserglasähnlichen Lösung erfüllt war. Von diesen Röhrchen aus erfolgte dann Diffusion des Fällenden nach außen. Welches Material als Fällungsmittel vorlag, ist wohl nicht mehr festzustellen. Daß im Laufe der Zeit Wechsel in seiner Konzentration eintraten, daß vielleicht der Eisengehalt besonders schwankte, ist anzunehmen; jedenfalls baute sich von diesen Diffusionszentren aus der gesamte Achat auf. Alles Fällende muß durch die feinen Schläuche von 0,3 mm Durchmesser herangebracht worden sein, bei einem Gesamtdurchmesser allein der geschichteten Zonen von nahezu 60 mm im Breitendurchmesser. Es wäre an sich vielleicht theoretisch denkbar, daß, nachdem um die Zentralröhrchen herum bereits eine stabile Gelschicht entstanden war, das übrige Kieselsäuresol abgelaufen wäre und nun ein appositionelles Wachstum eingesetzt hätte. Dies hätte dann aber entweder von außen aus erfolgen müssen, wobei dann die äußeren Schichten auch der Führung der äußeren Wand hätten folgen müssen, oder aber der Aufbau müßte als Bandachat in horizontalen Lagen erfolgen. Auch wenn man den Fall annehmen sollte und sich unter komplizierten Hilfsannahmen vorstellen möchte, daß das vorliegende Stück als eine stalagtitenähnliche Bildung entstanden sei, käme man mit der Annahme appositionellen Wachstums nicht weiter. Dem steht u. a. die Ausbildung der Lagen um die Röhrchenverzweigung entgegen. Es sei hier darauf verzichtet, diesen letzten schwierigen Fall näher auseinanderzusetzen. Die Bemerkung geschieht nur um anzudeuten, daß auch hieran gedacht wurde. Von dem allen ist aber im vorliegenden Falle nichts festzustellen. Die Ringsysteme verlaufen streng konzentrisch zu den Röhrchen als Diffusionszentren, und zwar geht das soweit, daß sich sogar noch in der Führung der letzten Schicht unter dem Quarzkristallband die gegenseitige Lage der Diffusionszentren spiegelt. Es wurde schon angeführt, daß man sich nach Liesegangs Achattheorie sowohl Bänderung eines präexistierenden Gels als auch Fällung des Sols zu einem Gel und damit dadurch bedingte, sowie sich daran anschließende Bänderung, z. B. Eisenpigmentbänderung, vorstellen kann. In unserem Falle lag mit Sicherheit zuerst ein Sol vor, in dem die Silikatgewächse entstanden. Von diesen als Diffusionszentren aus erfolgte dann die Gelbildung und Schichtenbildung. Es muß hier darauf aufmerksam gemacht werden, daß Liesegang in seinem Achatbuch die Kenntnis dieser zweiten Möglichkeit oder rhythmischen Schichtbildung durch Fällung des Sols bereits Gerkens zugeschrieben hat. In seiner späteren Arbeit über Achattheorien[6]) stellte er dann aber nach Einsichtnahme in die Originalveröffentlichung fest, daß Gerkens bei seinen experimentell hergestellten Präparaten diese konzentrische Schaligkeit bzw. Schichtbildung nicht gemeint hat. Selbst wenn man also den zweiten Fall der rhythmischen Schichtbildung im Anschluß an Fällung des Sols nicht unter das Prinzip der Liesegangschen Ringbildung fallen lassen möchte — was ungerechtfertigt erscheint —, so gehört auch die Priorität der Feststellung dieser Erscheinung Liesegang.

Es ist nun nicht im mindesten ausgeschlossen, daß bei dem gleichen Stein neben einer Schalenbildung durch Ausfällung des Sols auch eine Schichtbildung in einem präexistierenden Gel erfolgt. Während z. B. in unserem Falle von innen nach außen Gelbildung durch Fällung eintritt, und zwar sicher sehr langsam, da für den Antransport des fällenden Materials nur ein feinstes Röhrensystem vorhanden ist, alterte das Sol. So ist es möglich, daß zu einem gewissen Zeitpunkt in der Peripherie durch Alterung des Sols ein Gel entstand und nun darin durch Eindiffusion Schichten auftreten. Vielleicht kann mit dieser Annahme auch eine Ursache dafür angegeben werden, daß man Zonen großer Quarzkristalle am weitesten von dem Diffusionszentrum aus vorfindet. Bei Festungsachaten im Innern, bei einem Stück wie dem vorliegenden außen. Man kann sich denken,

[6]) Siehe Fußnote 2.

Fig. 1

Fig. 2

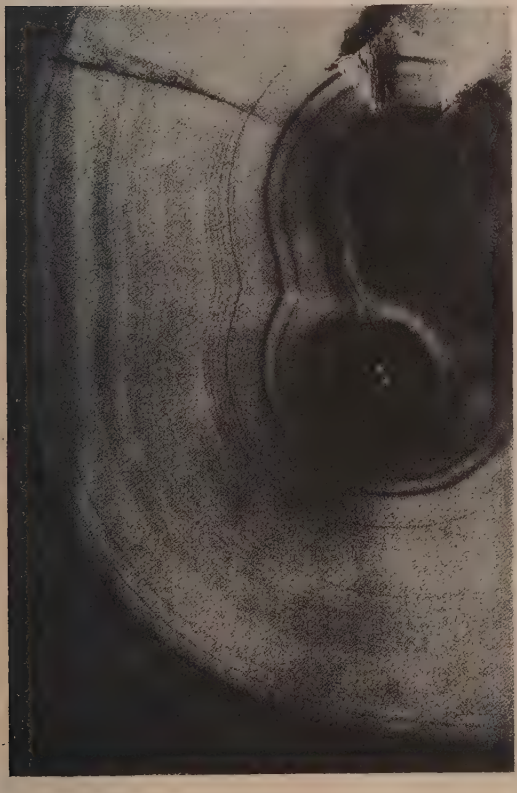


Fig. 3

Fig. 4

daß nur in einer gleichmäßigen und relativ mächtigen Gellage, wie sie durch Alterung eines Sols entsteht, der Mutterboden für eine ungestörte Ausbildung großer Kristalle gegeben ist, dagegen in dem in seinen Eigenschaften wechselnden Material der relativ dünnen Schichten nicht. Daß unter diesen letzteren Bedingungen aber auch eine, wenn auch entsprechend sehr schmale Kristallschicht entstehen kann, zeigt sehr schön Fig. 3 an der Auskleidung der durchsichtigen Zone um die Silikatgewächse. Bezüglich weiterer Gründe für das Auftreten der großen Kristalle an den den Diffusionszentren abgewandten Stellen, sei auf das Liesegangsche Achatbuch hingewiesen. Vor allem wird dort ausgeführt, daß vielleicht an der den Diffusionszentren entferntesten Stelle Eisenpigment als ein die Kristallisation hemmendes Schutzkolloid gefehlt haben kann.

Nimmt man bei der Achatentstehung die nacheinander erfolgende Ablagerung der einzelnen Schichten an, so bereitet es keine großen Schwierigkeiten, das Vorliegen abwechselnd pigmentierter und pigmentfreier Zonen anzunehmen. Wie Liesegang aber gezeigt und in seinem Achatbuch näher ausgeführt hat, bereitet es auch der Theorie der rhythmischen Fällungen keine Schwierigkeiten, farblose und gefärbte Zonen im Wechsel zu erklären. Es ist dazu nur notwendig, eine gewisse Wanderungsmöglichkeit des Färbenden bzw. seiner Vorstufen anzunehmen. Auf diese Weise ist es z. B. nach der Ostwaldschen Übersättigungstheorie möglich, daß sich an bestimmten, z. B. infolge ihrer Mikrostruktur dafür besonders geeigneten Schichten das Material adsorbiert und dann durch Heranholen des übrigen Materials auf gewisse Entfernungen hin pigmentfreie Zonen schafft. Da bei dem vorliegenden Stein zwei gefärbte Schichtensysteme auftreten, einmal direkt um das Diffusionszentrum und dann von diesem durch ein ca. 7 mm breites farbloses Band getrennt, muß darin eine Bestätigung dieser Auffassung gesehen werden. Denn da, wie festgestellt werden mußte, bei dem vorliegenden Stein jedes appositionelle Wachstum ausgeschlossen ist, andererseits aber auch nach außen eine farblose Schicht vorliegt, muß die Färbung auf dem Wege über eine jetzt farblose Zone herangebracht worden sein. Eine Anfärbung in der Schichtrichtung, statt wie hier angenommen senkrecht dazu, ist sicher nicht erfolgt. Es ist nicht unbedingt anzunehmen, wenn auch wahrscheinlich, daß die Färbung beider Zonen von dem zentralen Röhrchensystem ausgegangen ist. Die Färbung könnte auch von außen erfolgt sein. Die Ablagerung genau konzentrisch zu den Röhrchen als Diffusionszentren kann durch die an dieser Stelle ja bereits vorgebildeten Schichten erklärt werden.

Auf die Anschauung über die Entstehung der Bandachate sei nur noch kurz eingegangen. Naheliegend ist die Annahme einer Sedimentation von Gelflocken. Sogleich tritt aber die Frage auf, warum sedimentiert das Gelmaterial in solchen Lagen; sind es äußere Rhythmen, die hierzu führen? In ganz bewußter Einseitigkeit hat demgegenüber Liesegang wieder eine Ausschaltung aller äußeren Rhythmen versucht, in der Anwendung des Prinzips der Uri-Lloyd-Schichtung auf die horizontale Bänderung.

Das gleichzeitige Vorkommen von horizontalen Bänderungen mit festungsachatähnlichen Bildungen im gleichen Stein ist gut bekannt. Wie aber horizontale Bänderung und Diffusionsschichtungen, wie einmal die nach dem Liesegangschen Prinzip entstandenen Schichten genannt sein sollen, ineinandergreifen können und dabei wieder die Unmöglichkeit der Annahme appositionellen Wachstums der letzteren für diesen Fall dartun, zeigt Fig. 4. Es handelt sich um einen Brasilachat der eigenen Sammlung, von dem die Figur einen Teilausschnitt in natürlicher Größe zeigt. Seine Entstehung muß man sich so vorstellen, daß zunächst in einem Hohlraum ein von einer in Diffusionsschichten gegliederten Gelschicht umschlossenes Kieselsäuresol vorlag. Zu einem bestimmten Zeitpunkt beginnt im wesentlichsten wohl unter der Einwirkung der Schwere die Ausbildung horizontaler Bänder. Während aber nun sich die horizontalen Lagen ausbilden, erfolgt gleichzeitig von allen Seiten in das Sol hinein durch Diffusion und Ausfällung die Bildung konzentrischer Schichten. Betrachtet man die rechte untere Ecke in Fig. 4, wo die horizontalen Bänder an die seitlichen Diffusionsschichten anstoßen, so erkennt man das zeitliche Gleichlaufen dieser Vorgänge. Jede in das Sol vorstoßende Diffusionsschicht läßt die nächste (zeitlich und räumlich) gebildete horizontale Lage etwas weiter nach innen zu beginnen, so daß eine sehr scharf ausgebildete Treppung entsteht. Auch hier ist appositionelles Wachstum der Seitenschichten ausgeschlossen. Besonders interessant ist dabei die Barriere, die am Grunde der Horizontalbänderung diese zunächst in zwei Systeme scheidet. Während sich diese horizontalen Bänder bilden, erfolgt gleichzeitig durch Weiterdiffusion an der höchsten Stelle der Barriere ein Anbau durch Verfestigung des Sols bzw. eine Schichtbildung im Gel. Dabei ist besonders die oberste Stelle dieser Diffusionsschichten interessant, ehe die Bänderbildung die langsamere Ausbildung

der Diffusionsschichten dann unmöglich macht. Bei der Ausbildung einer neuen Lage der horizontalen Bänderung ist der untere Teil naturgemäß älter. Es kann daher durch Diffusion, die sich zentrifugal ausbreitet, in dem überstehenden Sol oder in einer schon vorhandenen dünnen Gelschicht zu einem kleinen Schichtsystem kommen, dessen Basis kürzer als die Peripherie ist, so daß ein Bild entsteht, das zwei übereinanderstehenden umgekehrten Wiegemessern gleicht. Die Schichtstruktur dieser Diffusionsschichten und die der horizontalen Bänderung stimmt dabei, wie zu erwarten, nicht überein. Auch dieser Befund schließt jedes appositionelle Wachstum aus. In Fig. 4 erkennt man über den schmalen, sehr gleichmäßigen unteren Linien mehrere breite, wellige, weiße Bänder, die durch schmalere dunklere, aber ebenfalls nicht gleichmäßige Linien getrennt werden. Diese gröberen, unregelmäßigen Bänder, es sind insgesamt bei diesem Stein 7, müssen relativ rasch gebildet worden sein. Jedenfalls so rasch, daß während dieser Zeit von der Seitenwand her keine Diffusionsschicht angesetzt werden konnte. Unwahrscheinlich ist anzunehmen, daß sich in dieser Zeitspanne die Bedingungen so veränderten, daß nur Bänder, aber keine Diffusionsschichten gebildet werden konnten. Über den weißen breiten Bändern liegen dann nach oben wieder schmale regelmäßige, und während ihrer Ausbildung konnten sich, wie an der neu einsetzenden Treppung zu erkennen ist, auch wieder von der Seitenwand her Liesegangsche Diffusionsschichten bilden.

Zusammenfassung.

Nach einer kurzen Besprechung der wichtigsten Achattheorien und ihres Hauptunterschiedes wird ein Achatschnitt abgebildet und beschrieben, der offenkundig die Entstehung nach der jüngst wieder in den Vordergrund geschobenen Theorie von Haidinger und Noeggerath ausschließt. Die Liesegangsche Achattheorie läßt sich dagegen bei der Deutung der Entstehung dieses Steins gut anwenden und wird für diesen Fall diskutiert. Außerdem wird ein Bänderachat abgebildet, bei dem in den horizontalen Bänderlagen Liesegangsche Diffusionsschichten vorkommen.

Aus dem Vierjahresplan-Institut für Spektralanalyse und aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München (Vorstand: Prof. Dr. G. Scheibe).

Über eine aus dem reversibel polymeren Zustand von N—N'-diäthylpseudoisozyaninsalzen entstehende kristallinische Modifikation.*)

Von W. Hoppe (München). (Eingegangen am 27. Juli 1942)

Bei gewissen organischen Farbstoffen — z. B. den Pseudoisozyaninen — wurde von G. Scheibe und Mitarbeitern[1]) bei Konzentrationsänderung der wässerigen Lösung eine bisher noch nicht beobachtete Veränderung des Absorptionsspektrums festgestellt. Diese besteht im Auftreten eines neuen, ungewöhnlich schmalen Absorptionsstreifens, der eine Fluoreszenz der gleichen Wellenlänge bedingt (Resonanzfluoreszenz). Diese Erscheinung wurde in mehreren Arbeiten untersucht und wird von G. Scheibe als eine Polymerisation durch Nebenvalenzkräfte — als sogenannte reversible Polymerisation — gedeutet. Es konnte bewiesen werden, daß es sich bei diesen Polymerisaten um hochmolekulare Gebilde handelt, die durch Aufeinanderlagern der plättchenförmigen Farbstoffmoleküle von mehreren Tausend bis zu mehreren Millionen entstehen. Als wichtigstes Ergebnis ist zu nennen, daß diese Gebilde Absorptionseinheiten und Fluoreszenzeinheiten darstellen, in denen eingestrahlte Lichtenergie verlustlos durch das ganze Gebilde fortgeleitet werden kann. Der räumliche Aufbau dieser Gebilde konnte besonders durch die Erscheinungen der polymeren Adsorption an Oberflächen (Glimmer)[2]) weitgehend geklärt werden. Hierbei gaben wertvolle Hinweise die Erscheinungen der Anisotropie der Lichtabsorption sowohl der einzelnen Farbstoffmoleküle, als auch der

*) 17. Mitteilung von G. Scheibe und Mitarbeitern: „Über reversible Polymerisate". 16. Mitteilung in Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 324 (1941). Mitteilungen 1—15 siehe Kolloid-Z. **95**, 267 (1941).

[1]) G. Scheibe und Mitarbeiter, Angew. Chem. **49**, 563 (1936); **50**, 51 und 212 (1937); **52**, 631 (1939); Kolloid-Z. **82**, 1 (1938).

[2]) G. Scheibe, Angew. Chem. **52**, 631 (1939); T. Skerlak, Kolloid-Z. **95**, 267 (1941); Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 324 (1941).

reversiblen Polymerisate selbst. Auch über den Abstand der einzelnen Farbstoffplättchen konnten bereits Annahmen gemacht werden.

Derartige lockere Gebilde mit der Fähigkeit zur Energiefortleitung scheinen auch in der belebten Natur (Assimilation der Kohlensäure, Mutation von Genen durch Strahleneinwirkung) eine Rolle zu spielen. Es lohnt daher, den Mechanismus dieser Energiefortleitung soweit als möglich zu klären. Hierzu ist ein von mehreren Seiten gesichertes Bild über den Aufbau der reversiblen Polymerisation notwendig. Wir haben daher die Untersuchung der Struktur mit Röntgenstrahlen aufgenommen. In der vorliegenden Arbeit soll nun über einige erste Ergebnisse berichtet werden.

Eine prinzipielle Schwierigkeit ist, daß diese Polymerisate in wässerigen Lösungen existieren, wo Röntgenuntersuchungen schwer durchführbar sind. Bei den geringen Konzentrationen der Pseudoisozyaninchloridlösungen kann die Intensität der Röntgenreflexe nur sehr gering sein, außerdem bedingt das vorhandene Wasser eine sehr starke Streustrahlenschwärzung verbunden mit dem Auftreten verschwommener Flüssigkeitsmaxima, so daß schwerlich deutliche Effekte zu erwarten sind. Zwar gibt es Untersuchungen von Aggregationen in Lösungen — z. B. über die Struktur von Seifenlösungen — doch handelt es sich in diesen Fällen um einfachere Grundbausteine (kettenförmige Fettsäuresalze, deren Struktur überdies in einigen Fällen durch Einkristallmessungen festgelegt ist), während wir es in unserem Fall mit dem komplizierten aromatischen Molekül des Pseudoisozyaninchlorids zu tun haben (Fig. 1). Es liegt nun nahe, Untersuchungen an kristallisierten Pseudoisozyaninsalzen vorzunehmen, etwa unter der Annahme, daß sich die polymeren Fäden zu einem Kristall zusammenlagern können. Doch zeigt sich, daß dieser Weg nicht unbedingt

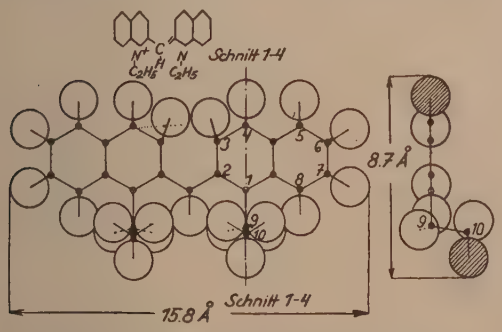


Fig. 1. Modell des Pseudoisozyanin-ions (entnommen derselben Zeitschrift 95 (1941).

zum Ziele führen muß, da in den Kristallen die Eigenschaften der reversiblen Polymerisate nicht immer nachweisbar bleiben, daß es mit anderen Worten auch Anordnungen gibt, in denen trotz dichter Packung die neue Absorptionsbande und die Energiefortleitung nicht bestehen.

Die erste Röntgenuntersuchung von Pseudoisozyaninchlorid und Pseudoisozyaninjodid verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Prof. Neuhaus[3]), der Einkristalle vom Pseudoisozyaninchlorid und Pseudoisozyaninjodid, auskristallisiert aus äthylalkoholischer Lösung, untersuchte. Zwar hat Neuhaus bereits Beziehungen zwischen dem Glimmergitter und dem Gitter des kristallisierten Pseudoisozyaninchloridfestgestellt, doch können, wie optische Untersuchungen zeigen, auch Anordnungen im Kristall auftreten, die mit der polymeren Form nichts mehr zu tun haben. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, wenn möglich den Übergang von der kolloiden Lösung des reversiblen Polymerisates, wie sie bei Zimmertemperatur von einer Konzentration von ca. $1 \cdot 10^{-2}$ molar an auftritt, über die höchst erreichbaren Konzentrationen bis zum kristallisierten Zustand röntgenographisch möglichst lückenlos zu verfolgen.

Eine $3 \cdot 10^{-2}$ molare Lösung vom Pseudoisozyaninchlorid ist bei Zimmertemperatur schon weitgehend polymerisiert, zeigt im Absorptionsspektrum die schmale Bande von 5730 Å, die, wie aus den Arbeiten von G. Scheibe hervorgeht, den polymerisierten Fäden von geldrollenartig aneinandergelagerten Pseudoisozyaninionen zuzuordnen ist. Bei Erhitzen auf 80° C depolymerisiert die Lösung, und es treten nur noch die zwei Banden des Einzelmoleküls auf. Dieser Vorgang ist reversibel, beim Abkühlen erhalten wir wieder die steife Gallerte des polymerisierten Pseudoisozyaninchlorids.

Erhöhen wir nun die Konzentration der Farbstoffgallerte — experimentell am einfachsten durch langsames Eintrocknenlassen — so erfolgt keine Kristallisation, sondern ein kontinuierlicher Übergang (zumindestens rein makroskopisch) zur festen Phase. Die Gallerte wird immer zäher, bis wir schließlich eine glasklare durchsichtige „Farbstoffgelatine" erhalten.

Nach H. Ecker[4]) und G. Scheibe und T. Skerlak[5]) sind bereits Andeutungen dafür vor-

[3]) Die Arbeit erscheint demnächst in der Z. Kristallogr. Wir danken Herrn Prof. Neuhaus für die Überlassung des Manuskriptes.

[4]) H. Ecker, Kolloid-Z. 92, 35 (1940).

[5]) G. Scheibe, Angew. Chem. 52, 631 (1939); T. Skerlak, Kolloid-Z. 95, 265 (1941).

handen, daß bei steigender Konzentration die Halbwertsbreite des polymeren Absorptionsbandes zunimmt. Die Untersuchungen von Ecker gehen bis $3 \cdot 10^{-2}$ molar, bei den für unsere Arbeiten verwendeten wesentlich höheren Konzentrationen sind exakte Untersuchungen augenblicklich in Vorbereitung. Während also optische Messungen bis zu einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-2}$ molar vorliegen, können röntgenographisch feststellbare Effekte erst ab einer Konzentration von $20 \cdot 10^{-2}$ molar nachgewiesen werden, wobei eventuell durch Verfeinerung der Röntgenmethodik ein Herabsetzen dieser unteren Grenze noch zu erwarten ist. Es soll nur noch erwähnt werden, daß das schmale polymere Band von der Grenzkonzentration von $1 \cdot 10^{-2}$ molar an bei jeder Konzentration, sogar auch bei dünnen eingetrockneten Schichten auftritt.

Die röntgenographische Verfolgung des Eintrocknens ergibt nun folgendes: Das Röntgenbild einer $3 \cdot 10^{-2}$ molaren Lösung von Pseudoisozyaninchlorid zeigt nur die Wassermaxima. Erst bei einer Konzentration von $20 \cdot 10^{-2}$ molar sind die ersten Reflexe festgestellt. Wie aus den Diagrammen zu ersehen ist (Fig. 2 zeigt einige Beispiele dieser Konzentrationsreihe), sind die entstehenden Kristallite vorläufig noch sehr klein — Fig. 2, Bild 2 —, werden jedoch bei zunehmender Konzentration größer und zeigen schließlich bei vollkommenem Eintrocknen — Fig. 2, Bild 4 — ein normales Pulverdiagramm. Eine absolute Bestimmung der Kristallitgröße und -gestalt läßt sich noch nicht durchführen, da die Aufnahmen noch nicht eindeutig indiziert werden konnten. Wesentlich ist, daß eine Veränderung des Diagramms über dem untersuchten Konzentrationsbereich nicht erfolgt. Erst wenn wir die bereits eingetrocknete Farbstoffgelatine längere Zeit liegen lassen oder kurz auf 70—80° C erhitzen, erhalten wir eine Umwandlung des Kristallgitters in eine andere Modifikation — Fig. 2, Bild 5 —, die sich identisch erweist mit dem durch Neuhaus untersuchten Kristall. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß die Lebensdauer dieser zuerst erhaltenen Modifikation in vollkommen eingetrocknetem Zustand sehr abhängig ist von den äußeren Bedingungen, wie Lufttemperatur und Luftfeuchtigkeit. Es sind daher besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich, da ansonsten leicht im festen Zustand nur Modifikation 2 erhalten wird. Wie später noch gezeigt wird, ist die Stabilität dieser Modifikation auch vom Anion abhängig. Wenn wir die Röntgenaufnahmen betrachten, finden wir den intensivsten Reflex des Diagramms bei einem Netzebenenabstand von ca. 3,6 Å. Zufällig fällt dieser Reflex fast genau in das Gebiet eines starken Wassermaximums, so daß jetzt verständlich wird, daß wir erst bei einer Konzentration von $20 \cdot 10^{-2}$ molar die erste Andeutung einer Kristallisation erhalten, da das an sich bei kleinen Konzentrationen undeutliche und schwache Farbstoffmaximum im Wassermaxi-

Bild 1: $12 \cdot 10^{-2}$ molar (nur Wassermaximum).

Bild 2: $40 \cdot 10^{-2}$ molar.

Bild 3: $65 \cdot 10^{-2}$ molar.

Bild 4: Eingetrocknetes Pseudoisozyaninchlorid Modifikation 1.

Bild 5: In Modifikation 2 umgewandeltes Pseudoisozyaninchlorid.

Fig. 2. Debye-Scherrer-Diagramme von einigen Polymerisaten verschiedener Konzentration von Pseudoisozyaninchlorid. FeKα-Strahlung.

mum untergeht. Zu dem reversibel polymeren Zustand gehört nach diesen Ergebnissen nur Modifikation 1, keinesfalls Modifikation 2, die ja primär aus der Lösung des reversiblen Polymerisates entsteht.

In den früheren Arbeiten über das Pseudoisozyaninchlorid wurde schon öfters auf die leichte Ausrichtbarkeit der Polymerisate hingewiesen. So läßt sich durch Strömen in Kapillaren oder durch Reiben zwischen zwei Glasplatten eine weitgehende Ausrichtung erzielen[6]). Absorption in der polymeren Bande tritt nur ein, wenn der elektrische Vektor des polarisierten Lichtes parallel zur Strömungs- oder Reibungsrichtung schwingt. Diese Ausrichtung bleibt auch erhalten, wenn man die zwischen zwei Glasplatten verriebene Farbstofflösung eintrocknen läßt, wie noch unveröffentlichte Versuche von A. Schöntag gezeigt haben. Auch das Absorptionsspektrum bleibt erhalten. Nun ist jedoch die Dicke dieser Farbstoffschicht zu klein, um Röntgenreflexe auch bei streifendem Auffall der Strahlung zu liefern. Man muß daher dickere Farbstoffschichten verwenden, die allerdings durch ihre starke Extinktion keine direkte optische Untersuchung erlauben, und erhält tatsächlich ein Faserdiagramm. Auch in der noch nicht eingetrockneten Farbstoffgallerte läßt sich sehr leicht eine teilweise Ausrichtung röntgenographisch nachweisen. So zeigt z. B. Fig. 3, Bild 1 und 2, das Faserdiagramm, das entsteht, wenn das Polymerisat durch eine Markkapillare getrieben wird. Durch die Zähigkeit der Gallerte bleibt die Ausrichtung auch während der Aufnahme bestehen. Bei Depolymerisation durch Erhitzen wird die Ausrichtung wieder aufgehoben, nach Erkalten erhält man ein normales Debye-Scherrer-Diagramm.

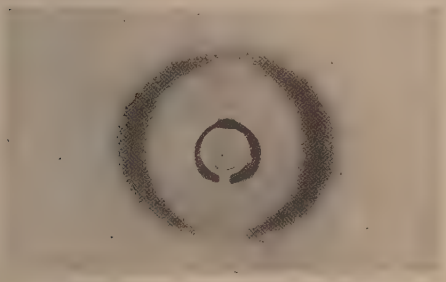


Bild 1: Konzentration $28 \cdot 10^{-2}$ molar.

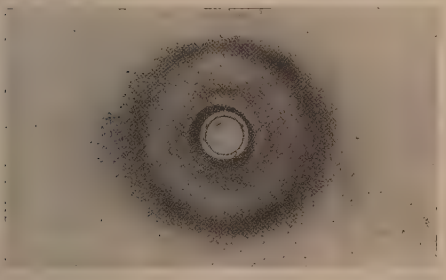


Bild 2: Konzentration ca. $70 \cdot 10^{-2}$ molar.

Fig. 3. Durch Hindurchtreiben durch eine Markkapillare ausgerichtete Polymerisate von Pseudoisozyaninchlorid. CuKα-Strahlung.

Bestehen nun tatsächlich Zusammenhänge zwischen der auf diese Weise gefundenen Modifikation 1 und zwischen dem polymeren Zustand, wie durch die Ergebnisse sehr nahegelegt wird — wenn auch zur Zeit über den näheren Mechanismus nichts ausgesagt werden kann, ob z. B. die optische Koppelung der Farbstoffionen auch im Kristall wirksam ist — so muß es von Interesse sein, Untersuchungen über die Abhängigkeit dieser Modifikation 1 vom Anion des Pseudoisozyanins anzustellen. Denn es besteht einerseits die Tatsache, daß die Polymerisierbarkeit der Pseudoisozyaninsalze in weitgehendem Maße vom Anion unabhängig ist, andererseits ist die Struktur der Einkristalle vom Pseudoisozyaninchlorid und -jodid, wie sie von Neuhaus untersucht wurden, verschieden. Versuche ergaben tatsächlich das gleiche Faserdiagramm bei verschiedenen Pseudoisozyaninsalzen. Allerdings ist die Beständigkeit dieser Modifikation 1 nicht bei jedem Farbstoffsalz die gleiche. Während z. B. Pseudoisozyaninsulfat auch bei Zimmertemperatur recht lange Zeit in dieser Modifikation erhalten bleibt — selbst nach 12stündigem Erhitzen auf 80° C geht es nur teilweise in die stabile Modifikation 2 über —, sind Pseudoisozyaninchlorid und -fluorid weit weniger beständig. Sie lassen sich nur durch besondere Vorsichtsmaßregeln längere Zeit in der Modifikation 1 halten. Am unbeständigsten ist Pseudoisozyaninbromid, es kristallisiert teilweise schon aus Wasser in einer anderen Modifikation aus. Trotzdem ließ sich auch hier durch Röntgenaufnahmen das Vorhandensein der gesuchten Modifikation 1 nachweisen. Überhaupt nicht tritt der polymere Zustand beim Jodid auf, wie schon von G. Scheibe und Mitarbeitern gezeigt wurde. Es muß erwähnt werden, daß die stabilen Modifikationen 2 der einzelnen Farbstoffsalze nur zum Teil die gleiche Struktur haben, Pseudoisozyaninchlorid und -sulfat haben z. B. ein verschiedenes Kristallgitter. Ein Eingehen auf Zusammen-

[6]) G. Scheibe, Z. Elektrochem. 47, 73 (1941).

hänge zwischen den einzelnen Modifikationen liegt nicht im Rahmen dieser Arbeit.

Schon aus anderen Beobachtungen scheint zu folgen, daß die instabile Modifikation 1 der Pseudoisozyaninsalze einen größeren Wassergehalt besitzt als die stabilen Modifikationen. Bestimmungen des Wassergehalts beim Pseudoisozyaninchlorid (Modifikation 1) führten auf einen Wert von ca. 14,5 Proz. Wasser, während Modifikation 2 nach Neuhaus nur 7,2 Proz. enthält. Es bleibt daher die Frage offen, in welcher Form dieses Wasser gebunden ist, ob wir es als stöchiometrisches Kristallwasser oder rein adsorptiv gebunden (evtl. auch beides gleichzeitig) auffassen müssen.

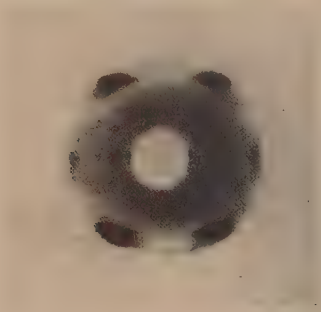


Bild 1: Pseudoisozyaninchlorid.

Bild 2: Pseudoisozyaninsulfat.

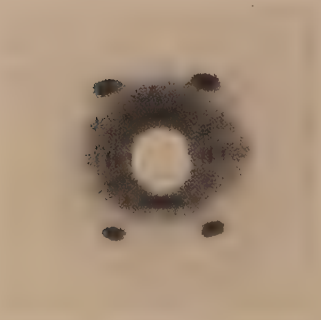


Bild 3: Pseudoisozyaninfluorid.

Fig. 4. Faserdiagramme von ausgerichteten und eingetrockneten Polymerisaten verschiedener Pseudoisozyaninsalze. CuKα-Strahlung.

Bei Betrachtung der Röntgenaufnahmen — Fig. 4, Bild 1—3, zeigt einige Beispiele — fällt vor allem auf, daß ein Reflex ganz besonders intensiv ist. An sich zeigen die erhaltenen Faserdiagramme, daß das Gitter bestimmt nicht einfach ist und wir es mit einer großen Elementarzelle zu tun haben. Die Identitätsperiode in Richtung der Faserachse ist sehr groß und konnte noch nicht eindeutig bestimmt werden. Sie liegt in der Gegend von 40 bis 80 Å. Dieser weitaus intensivste Reflex scheint jedoch recht bemerkenswert. Er legt die Vermutung nahe, daß in der instabilen Modifikation 1 die Moleküle annähernd parallel ausgerichtet sind und in dieser Netzebene einen sehr großen Beitrag zum Strukturfaktor liefern. Wenn diese sehr wahrscheinliche Annahme zutrifft, liegt die Molekülebenennormale nicht in der Faserachse, sondern gegenüber der Faserachse um einen Winkel von etwa 35° geneigt, und der Abstand der Moleküle in Richtung der Faserachse beträgt $4{,}50 \pm 0{,}07$ Å. Der Normalabstand der Molekülebenen selbst beträgt $3{,}67 \pm 0{,}04$ Å.

Da die eindimensionalen polymeren Fäden, aus denen die röntgenographisch untersuchte Kristallmodifikation 1 entstanden zu denken ist, ursprünglich in Richtung der Faserachse orientiert waren, wie aus optischen Untersuchungen angenommen werden muß, so besteht die Möglichkeit, daß wir auch im eindimensionalen Farbstoffaden eine Parallellagerung der Moleküle mit den oben angegebenen Abständen und Winkeln vorliegen haben. Entsprechend den Vorstellungen von G. Scheibe über die Adsorption an Glimmer wird ein Festhaften der in der Glimmerfläche liegenden polymeren Farbstoffäden am Glimmer durch elektrostatische Kräfte bewirkt. Die Gleichheit des Abstandes von 4,47 Å der Moleküle im Glimmermodell und dem Abstande von 4,5 Å in Richtung des polymeren Fadens stützt diese Anschauung, es muß allerdings angenommen werden, daß die Moleküle nicht normal zur Glimmerfläche liegen, sondern mit ihr einen Winkel von ca. 55° einschließen. Schon in der erwähnten Arbeit wurde auf die prinzipielle Möglichkeit, daß die Moleküle auf der Glimmerfläche nicht normal stehen, hingewiesen.

Noch auf eine interessante Parallele soll hingewiesen werden. In früheren Arbeiten ist von G. Scheibe sehr wahrscheinlich gemacht worden, daß der Zusammenhang der „Geldrolle“ durch

die π-Elektronenwolken der aromatischen Ringe vermittelt wird. Nachdem hier der Abstand der aromatischen Ringe sich zu 3,67 Å ergibt, und beim Hexamethylbenzol, bei dem elektrische Ladungen überhaupt nicht auftreten und das ähnlich wie das Pseudoisozyaningerüst aus einem aromatischen System mit aliphatischen Seitenketten besteht, der gleiche Abstand (3,66 Å) auftritt (im Gegensatz dazu finden wir im aromatischen Graphit jedoch ohne Wasserstoffatome den Abstand von 3,4 Å), gewinnt diese Annahme an Wahrscheinlichkeit. Welche Bedingungen bei dieser Struktur noch zusätzlich notwendig sind, um die neue Absorptionsbande und Energiefortleitung zu geben, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

* * *

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, Herrn Prof. Dr. Steinmetz für die Überlassung der Röntgenapparatur und für manche anregende Diskussion zu danken.

Aus dem Forschungslaboratorium für Rheologie der Fa. Gebrüder Haake, Medingen/Dresden.

Struktur und Quellungsmechanismus der Stärkekörner.

Von F. Höppler (Dresden). (Eingegangen am 30. Juli 1942)

In diesem Jahre kann die Strukturforschung der Stärkekörner auf ihr 225jähriges Bestehen zurückblicken. 1717 beobachtete der geniale niederländische Mikroskopiker Antony van Leeuwenhoek[1]), daß beim Erhitzen der Stärkekörner mit Wasser eine ungelöste Hülle zurückbleibt, die er als unverdaulich ansprach, da er sie auch in den Exkrementen der Vögel wiederfand. Über ein Jahrhundert lang herrschte auf diesem Forschungsgebiet ziemliche Ruhe, nur hier und da von Bestätigungen der Leeuwenhoekschen Beobachtungen unterbrochen. Erst im Jahre 1852 kam Maschke[2]) gelegentlich seiner Untersuchungen über Weizen- und Moosstärke zu der Ansicht, daß diese „Amylonbläschen" die Außenlamelle der Stärkekörner bilden und aus Zellulose bestehen. Bestätigt wurde diese Ansicht im Verlaufe der weiteren Stärkeforschung u. a. durch C. Nägeli (1858), Jessen (1868), Arthur Meyer (1895), Maquenne und Roux (1904), M. Samec und F. v. Hoefft (1913). Die Bezeichnung für diesen resistenten Bestandteil des Stärkekornes wurde oft geändert, jedoch hat sich heute der Name Amylozellulose hierfür allgemein durchgesetzt.

Das von dieser Außenlamelle umschlossene eigentliche Stärkekorn ist keine einheitliche Substanz, sondern ein Polysaccharidgemisch. Die polymerhomologe Reihe dieser hochmolekularen Kohlehydrate umfaßt die Molekulargewichte von etwa 20000 bis 400000, die höheren Glieder dieser Reihe enthalten geringe Mengen Phosphorsäure und Kieselsäure esterartig gebunden (M. Samec). Durch Behandeln mit heißem Wasser läßt sich dieses Polysaccharidgemisch in zwei Bestandteile zerlegen, in das gelbildende und schwer lösliche Amylopektin und die nicht gelbildende und leicht lösliche Amylose (L. Maquenne und E. Roux). Das Verhältnis Amylozellulose, Amylopektin, Amylose beträgt in der Kartoffelstärke etwa 1:85:14. Über diese analytische Zusammensetzung der Stärke herrscht heute volle Einigkeit, wenn auch leider von botanischer Seite (Badenhuizen) das Stärkekorn immer wieder als chemisch einheitliche Verbindung betrachtet wird.

Die Stärkekörner sind aus Schichten aufgebaut, die aus länglichen, radiär angeordneten, kristallinen Mizellen zusammengesetzt sind. Die innersten Schichten des Stärkekornes bestehen aus Amylose, während das Amylopektin nur in den äußeren Schichten vorgefunden wird. Über Bildung und Ablagerung dieser Stärkesubstanzschichten beim biologischen Wachstum der Stärkekörner bestehen zwei Annahmen; die Intussuszeptionstheorie von C. Nägeli, nach der die Ablagerung der Schichten von außen nach innen erfolgt, und die Appositionstheorie von Arthur Meyer, nach welcher die Stärkeablagerung um ein Wachstumszentrum von innen nach außen vor sich geht. Eine klare Entscheidung, welcher Art das Wachstum der Stärkekörner ist, hat auch die moderne Strukturforschung nicht treffen können. Der Grund liegt offenbar in der mangelnden Zusammenarbeit zwischen Chemiker und Biologen; während der eine mit chemischen Methoden versucht ein Problem biologischer Natur zu lösen, trägt der andere bei seinen biologischen Forschungen den chemischen Vorgängen nicht genügend Rechnung. Von der Mehrzahl der

[1]) A. v. Leeuwenhoek, Opera omnia 6 (Leiden 1717).
[2]) Maschke, J. prakt. Chem. 56, 400 (1852).

Stärkeforscher wird Appositionswachstum angenommen, jedoch tritt wieder neuerdings A. Wieler[3]), auf Grund vergleichender Untersuchungen anorganischer Sphärite, für das Intussuszeptionswachstum der Stärkekörner ein.

Im Verlaufe der Entwicklung eines neuartigen Austauschstoffes für Tragant, des Natrium-amylopektin-glykolates (Ultra-Pektin)[4]), hatte ich Gelegenheit, einen tieferen Einblick in den strukturellen Aufbau und den Quellungsmechanismus der Stärkekörner zu gewinnen. Bei der Verätherung nativer Kartoffelstärke mit Natriumalkoholat und Halogenfettsäuren in alkoholischer Lösung erhält man den ganzen Polysaccharidkomplex des Stärkekornes in Form des Natriumsalzes eines Stärkeäthers der Stärkeglykolsäure

$$C_6H_9O_4 \cdot O \cdot CH_2COONa + 2\,H_2O.$$

Die einzelnen Komponenten Natrium-amylocellulose-glykolat, Natrium-amylopektin-glykolat und Natrium-amylose-glykolat zeichnen sich deutlich durch differenzierte Löslichkeit in wässerigen, gesättigten einwertigen Alkoholen aus, so löst z. B. Methylalkohol von 74 Vol.-Proz. den Amyloseanteil des Stärkeäthers aus den Körnern heraus, bei 71 Vol.-Proz. quillt der Amylopektinanteil stark auf und geht in Lösung und zurück bleibt der Amylozelluloseanteil, der sich erst bei 66 Vol.-Proz. löst. Die spezifischen Eigenschaften der drei Fraktionen sind folgende:

Tabelle I.

Fraktion	Äußere Beschaffenheit	1proz. wässerige Lösung		
		Aussehen	Jodfarbe	Quasi-Viskosität $\tau = 10$ g/cm² u. 20°
Natrium-amylozellulose-glykolat	grauweißes, sehr lockeres, leichtes Pulver. Mikroskop.: Geschrumpfte Außenlamellen	klar	keine	211 cP
Natrium-amylopektin-glykolat	reinweißes, leichtes wolliges Pulver. Mikroskop.: fasrig-amorph	klar	blau	1030 cP
Natrium-amylose-glykolat	graugelbes, sandiges Pulver. Mikroskop.: glänzende, amorphe Splitter	klar	violett	18 cP

Von technischem Interesse ist nur die Amylopektinfraktion; einesteils, da sie den Hauptanteil darstellt, andernteils infolge der enorm hohen Viskosität der wässerigen Lösungen; denn eine 1proz. Lösung von Natrium-amylopektin-glykolat ist rund 1000fach viskoser als Wasser. In Fig. 1 ist ein unbehandeltes natives Kartoffelstärkekorn dargestellt, Fig. 2 zeigt die Aufnahme eines solchen Stärkekorns nach der Verätherung und dem Auswaschen mit Methanol von 73 Vol.-Proz. Die Herauslösung der inneren Kornbestandteile (Amylose) ist deutlich erkennbar, und die Außenlamelle umschließt die Ausfressung fensterartig. Im getrockneten Präparat ist dieser Hohlraum mit Luft erfüllt. Der relative Volumenanteil der Ausfressung ist um so größer, je kleiner die Stärkekörner sind, bei großen Körnern (0,08 mm ⌀) beträgt er 3 bis 7 Proz. und steigt bei kleinen und kleinsten Körnern (0,005—0,01) bis zu 42 Proz. an (Fig. 3). Dies bedeutet, daß in Kartoffelstärkekörnern mit steigender Größe auch der Amylopektingehalt zunimmt. Untersuchungen über den Amylopektingehalt von Stärkekörnern unterschiedlicher Größe sind meines Wissens nicht bekannt geworden, hingegen ist es eine jedem Stärkefachmann bekannte Tatsache, daß Stärkekleister aus kleinen Kartoffelstärkekörnern eine geringere Gallertfestigkeit aufweisen als aus großkörnigen Stärken bereitete Kleister. Im vorigen Weltkrieg war ein Stärkeprodukt als „Weizenstärkeersatz für Glanzplätterei" im Handel, welches aus Kartoffelstärke bestand, der durch Sichten alle Körner über 40 μ entzogen worden waren. Die daraus bereiteten Aufkochungen besaßen tatsächlich eine ähnliche Viskosität wie gleichkonzentrierte Weizenstärkekochungen. Da Weizenstärke nur einen Amylopektingehalt von etwa 60 Proz. aufweist, stimmen diese Ergebnisse mit den obigen Beobachtungen größenordnungsmäßig gut überein.

Beim Lösen des Natrium-amylopektin-glykolates in kaltem Wasser (Konzentration 1 Proz.) quellen, nach kurzem Suspensionsstadium, die Stärkekörner stark auf und bilden eine Scheingallerte, die alsbald in ein hochviskoses Sol übergeht. In Methylalkohol bis zu 65 Vol.-Proz. ver-

[3]) A. Wieler, Kolloid-Z. 99, 95 (1942).
[4]) F. Höppler, Chemiker-Ztg. 66, (1942).

Fig. 1. 1030 : 1

Fig. 2. 1050 : 1

Fig. 3. 840 : 1

Fig. 4

läuft dieser Quellungs- und Lösungsvorgang ähnlich, jedoch erweist sich das Präparat in höherkonzentriertem Alkohol nur noch als begrenzt quellbar. Nicht etwa, daß ein Endzustand der Quellung in der Art eines Lyogels vorliegt, sondern das Quellungsmaximum ist mechanisch begrenzt durch die Elastizität der Außenmembran der Stärkekörner. Diese ist durchlässig für das Dispersionsmittel (Wasser, wässeriger Alkohol), undurchlässig dagegen für kolloide Lösungen, z. B. Natrium-amylopektin-glykolat-Sole. Erst wenn die Außenmembran durch den Quellungsdruck über ihre Elastizitätsgrenze beansprucht wird, zerplatzt sie, und der Korninhalt quillt weiter auf, er peptisiert sich und geht in eine kolloide Lösung über. Der mechanisch begrenzte Lyogelzustand ist also nur ein Übergangszustand, der in erster Linie abhängig ist vom Wassergehalt des Dispersionsmittels. Die Zersprengung der Außenmembran erfolgte äußerst scharf bei einem Wassergehalt des Methanols von 28,7 Proz.-Vol. Diese Quellungsvorgänge sind in Fig. 4 dargestellt. Es wurde je 0,2 g des Präparates mit 10 cm^3 Methanol geschüttelt und das Sedimentationsvolumen bestimmt. In Methanol von 100, 90 und 80 Vol.-Proz. findet keine Quellung statt, bei 75 Proz. ist eine Verdopplung und bei 72 Proz. eine Verzehnfachung des Volumens zu beobachten. Bei 70 Proz. ist der Amylopektinanteil vollständig in Lösung gegangen, es besteht nur eine vom noch nicht gelösten Amylozellulose-Anteil herrührende Trübung. Diese ist schließlich bei 60 Proz. verschwunden, auch die Zellulose-Außenmembranen haben sich gelöst, die Lösung ist optisch leer.

Die mikroskopische Verfolgung dieser Quellungsvorgänge gestattete interessante Einblicke in den Quellungsmechanismus der Stärkekörner, zumal es durch Änderung des Methanolgehaltes innerhalb des Bereiches von 80 bis 65 Proz. gelingt, Quellungsenergie und -zeitdauer zu verzögern und entsprechend abzustufen. Im mikroskopischen Präparat wurde 80proz. Methanol (welches 0,1 Proz. Methylenblau zur Anfärbung der Stärke enthielt) nach und nach durch niedriger konzentriertes Methanol ersetzt. Durch diese Steuerung des Quellungsvorganges können die einzelnen Quellungsstufen unter dem Mikroskop verfolgt und mikrophotographisch reproduziert werden. Dieser zeitlupenartige Quellungsverlauf vermittelt zugleich wichtige Aufschlüsse über die Morphologie und Anatomie der Stärkekörner.

Die Quellung der Stärkekörner ist durch ein Quellungsmaximum gekennzeichnet, welches erreicht ist, wenn sich ihr Volumen auf das etwa 200- bis 240fache vergrößert hat. Große Kartoffelstärkekörner von 70 bis 80 μ mittleren Durchmessers erreichen hierbei etwa 500 μ ⌀, entsprechend einer etwa 38fachen Vergrößerung ihrer Oberfläche, und verhalten sich in diesem Quellungsstadium wie dünnwandige, elastische, mit einer hochviskosen Flüssigkeit gefüllte Blasen. Vor Erreichung des Quellungsmaximums beginnen sich von der Oberfläche der Außenmembran kleine Teilchen büschelförmig abzuspreizen (Fig. 5) und zwar dann, wenn die Außenmembran durch den Quellungsdruck auf eine etwa sechsfache lineare Dehnung beansprucht wird. Kurz darauf bricht an einer oder mehreren Stellen eine mit dem Korninhalt erfüllte zweite Blase hervor (Fig. 6), die sich sehr rasch im Quellungsmittel löst und trotz sorgfältigster Abstufung nur kurze Zeit beobachtet werden kann. Die zurückbleibenden Außenmembranen (Amylozellulose-Anteil) bleiben im Bereich von 70 bis 67 Vol.-Proz. ziemlich unverändert. Fig. 7 zeigt zwei derartige Außenmembranen mit zwei (links) und drei (rechts) Aufbruchstellen. In Methanol von $<$ 66 Vol.-Proz. erfolgt nunmehr auch der Zerfall dieser Außenmembranen, entweder urplötzlich oder nach und nach, wobei oftmals fädige Strukturelemente, die als Verstärkungsrippen der Membran gedeutet werden können, zu beobachten sind (Fig. 8). Die Dicke der Außenmembran ist bei der gleichen Stärkeart verschieden, im allgemeinen läßt sich sagen, daß kleine Körner eine dünne und große eine dickere Membran besitzen; besonders letztere zeigen oftmals eine Netzstruktur, die so mechanisch verstärkend wirkt, daß eine Sprengung nicht erfolgt (Fig. 9). Der Korninhalt diffundiert dann lediglich durch die Maschen dieses Netzes. Aber auch bei ganz dünnen Außenmembranen, die bei schwacher Vergrößerung strukturlos erscheinen, läßt sich durch stärkere optische Auflösung eine Netzstruktur von 1 bis 4 μ Maschenweite (Fig. 10) nachweisen.

Das Hervortreten einer weiteren Blase aus den Aufbruchstellen der Außenmembran (Fig. 6) kann nur durch das Vorhandensein einer zweiten Lamelle erklärt werden. Die elastischen Eigenschaften dieser Sekundärlamelle sind stark ausgeprägt, da erst bei ihrer zehn- bis zwölffachen linearen Dehnung durch den Quellungsdruck eine Zerstörung zu beobachten ist. Versuche, diese Sekundärlamelle im ungequollenen Stärkekorn mikroskopisch sichtbar zu machen, stießen zunächst auf große Schwierigkeiten, die aber durch Ausarbeitung einer speziellen mikroskopischen Technik überwunden werden konnten.

Native Kartoffelstärke wurde mit 10 Proz.

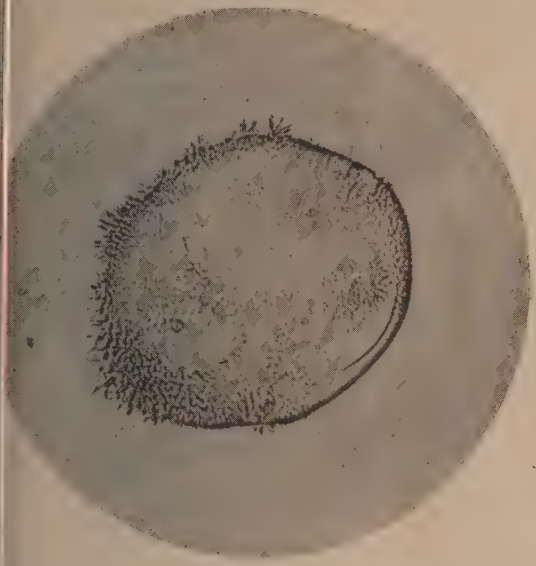


Fig. 5. 255 : 1

Fig. 6. 200 : 1

Fig. 7. 200 : 1

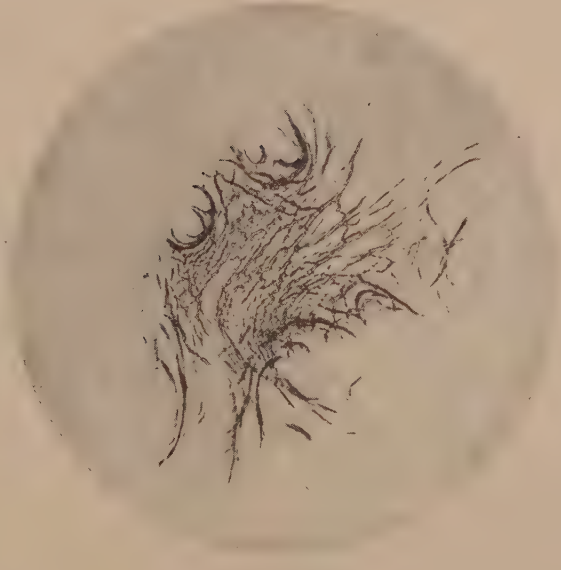


Fig. 8. 200 : 1

n/10-HNO_3 im Mörser verrieben, im Vakuum bei 40° getrocknet und 1 Stunde lang auf 120/122° erhitzt. Diese Vorbehandlung kann als gelungen betrachtet werden, wenn die Stärke mit Wasser von 20° ausgeschüttelt 27 bis 33 Proz. an Gewicht verliert. Es werden hierbei vorwiegend die niedermolekularen Amyloseanteile des Stärkekornes, die scheinbar als Kittsubstanz für die höhermolekularen Amylopektinschichten dienen, hydrolytisch aufgespalten und in kürzere kaltwasserlösliche Ketten zerlegt. Die extrahierten Stärkekörner werden nacheinander in Alkohol steigender Konzentration, dann in absoluten Alkohol und schließlich in ein Alkohol-Äther-Gemisch 1:1 überge-

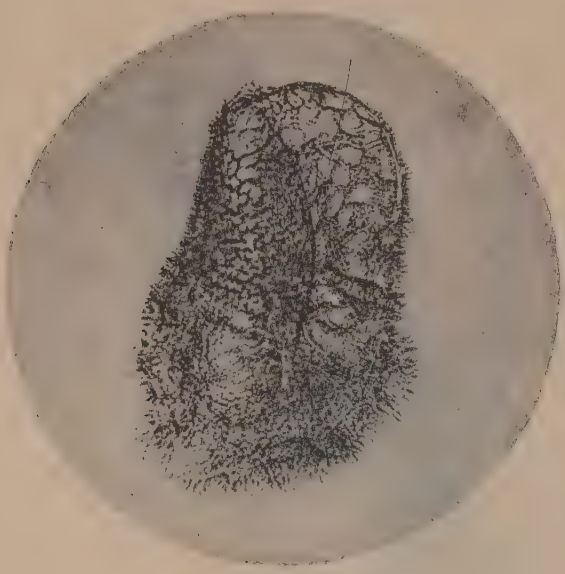


Fig. 9. 255 : 1

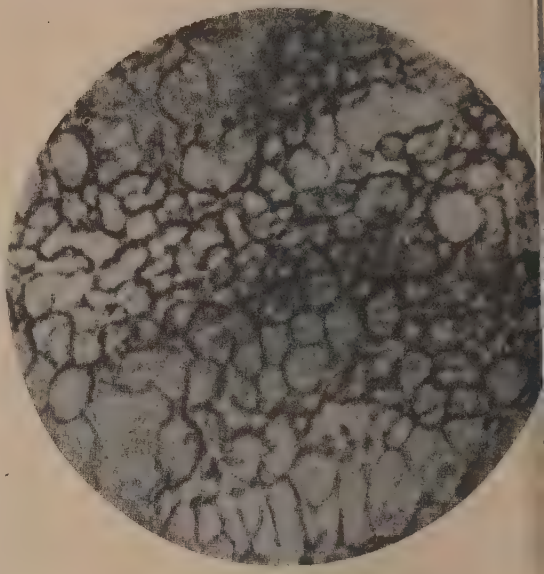


Fig. 10. 2850 : 1

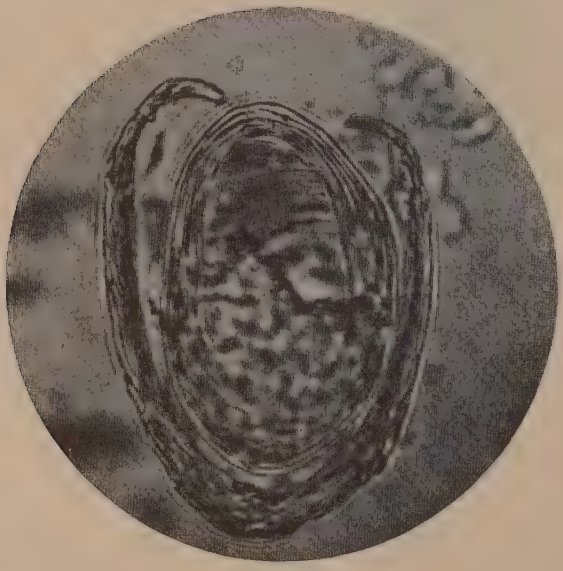


Fig. 11. 1050 : 1

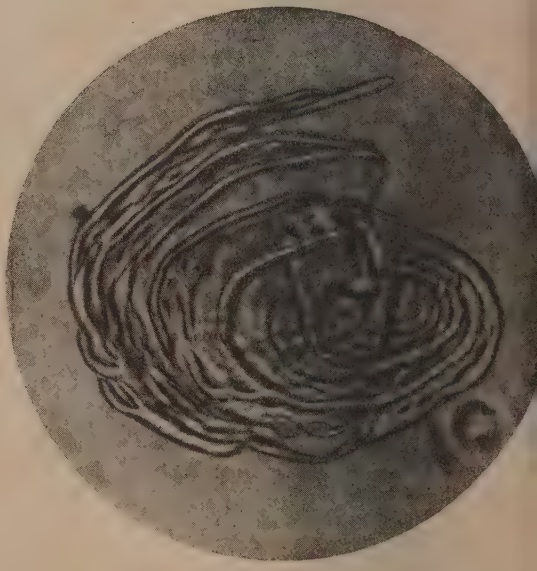


Fig. 12. 1050 : 1

führt. Hierauf erfolgt Einbettung in Zelloidin, Trocknen bis zur schnittfähigen Härte und Herstellen der Mikrotomschnitte. Durch mikrochirurgische Operationen mittels des Mikromanipulators können dann die Stärkekornquerschnitte in ihre Strukturelemente zergliedert werden.

In Fig. 11 und 12 sind diesbezügliche Mikroaufnahmen dargestellt. Im Verlaufe dieser Untersuchungen konnte ich bei Kartoffelstärke vier verschiedene Strukturarten beobachten:

1. Stärkekörner, deren Schichtenaufbau so fein und adhäsiv war, daß eine mechanische Trennung der Schichten unmöglich ist. Die Außenmembran scheint zu fehlen.

2. Es ließ sich nur eine relativ dicke Außenmembran abtrennen (Fig. 11), welche im Querschnitt eine wabige Struktur erkennen läßt. Die folgende Schicht zeigt lamellenartigen Aufbau, das Korninnere dagegen keinerlei Schichtstruktur. Diese Strukturart scheint mit dem in Fig. 9 dargestellten Stärkekorn identisch zu sein.

3. Stärkekörner, bei denen sich neben der Außenmembran noch die nach Quellungsbild Fig. 6 zu erwartende Sekundärlamelle ablösen ließ (Abb. 12). Diese Lamellen zeigen einen grobwabigen Feinbau, die folgenden Schichten und das Korninnere besitzen deutliche Schichtstruktur. Mitunter gelang es, Bruchstücke einer Tertiärlamelle abzulösen.

4. Stärkekörner ohne jede Schichtung, die ideale Sphärokristalle mit deutlich radialer Struktur darstellen. Es fehlt die Außenmembran, bei mechanischer Beanspruchung zerfällt das Stärkekorn in durch die sphäritische Struktur vorgezeichnete Kugelausschnitte (Fig. 13).

Fig. 13. 840 : 1

Durch die hiermit erfolgte Auffindung von vier verschiedenen Bauweisen des Kartoffelstärkekornes finden die in der Stärkeliteratur vertretenen unterschiedlichen Ansichten über die Struktur der Stärkekörner eine Erklärung. Die Frage, ob das biologische Wachstum der Stärkekörner auf Apposition oder Intussuszeption beruht, konnte durch die vorliegenden Strukturuntersuchungen nicht entschieden werden, wie überhaupt physikalisch-chemische Forschungsmethoden zur Lösung dieses Problems nur mit Vorsicht angewandt werden dürften. Vielmehr wird bei der Beurteilung biologischer Wachstumsvorgänge nur das entscheidend sein, was man mit dem Auge sieht und durch mikrophotographische oder -kinematographische Reihenaufnahmen reproduzieren kann. Es ist eigentlich erstaunlich, daß bei dem heutigen hohen Stand der mikroskopischen Technik (man denke hierbei an die Ultraviolett-, Ultrarot-, Mikroröntgen- und Elektronenmikroskopie) noch keine Möglichkeit besteht, Wachstumsvorgänge in lebenden Zellen direkt zu beobachten. Immerhin können aber bei entsprechender Auswahl der Versuchsobjekte intermittierende Beobachtungen am gleichen Pflanzenteil wertvolle Aufschlüsse liefern. Auf Grund der bestechenden und ausgezeichneten Darstellungen von A. Wieler erschien mir lange Zeit vom Standpunkt der Kolloidik aus das Intussuszeptionswachstum der Stärkekörner wahrscheinlicher als das appositionelle Wachstum, jedoch lieferten direkte Beobachtungen des Zellinhaltes in Form mikroskopischer Präparate ein wesentlich anderes Bild.

Die Stärkekörner entstehen bekanntlich ausschließlich im Inneren lebender Zellen, und zwar nie anders als in innigster Abhängigkeit von den Plastiden, welche das heranwachsende Stärkekorn während der Dauer seiner ganzen Entwicklung umhüllen. Nach der Intussuszeptionstheorie soll das Stärkekorn inmitten eines Leuko-, Chloro- oder Chromoplasten dadurch entstehen, daß sich durch Zusammentreffen zweier Lösungen eine Niederschlagsmembran in Form einer Blase bildet. Diese entspräche dann nach den vorliegenden Untersuchungen der Amylozellulose-Außenmembran. Dann diffundiert die eine Lösung durch diese Membran zu der eingeschlossenen, und hier entsteht ein Niederschlag, der als erste Stärkeschicht sichtbar wird. Weitere Schichtenablagerungen folgen, bis schließlich das ganze Korn bis zum zentrisch oder exzentrisch liegenden Kern angefüllt ist. Ich habe in Hunderten von Versuchen mich bemüht, mit Hilfe mikromanipulatorischer Operationen den Beweis zu erbringen, daß das Innere der Stärkestäbchen in den Leukoplasten des Milchsaftes von Euphorbia helioscopia wenigstens zum Teil flüssig und nicht fest ist. Jedoch vergebens, die Stärkestäbchen erwiesen sich hinsichtlich ihres deformationsmechanischen Verhaltens als durch und durch formbeständig, so daß in Anbetracht des unterschiedlichen Alters dieser Stärkekörner ein appositionelles Wachstum kaum angezweifelt werden dürfte. Auf eine Anzahl weiterer Beobachtungen an anderen Stärkebildnern

soll hier nicht eingegangen werden, da die vollständige Auswertung der Ergebnisse in einem Einzelaufsatz unmöglich ist. Jedoch möchte ich jedem Anhänger der Intussuszeptionstheorie empfehlen, sofern er mit der mikroskopischen Technik einigermaßen vertraut ist und vor allem zu beobachten versteht, sich von einem Gärtner ein Stengelglied (Internodium) mittleren Alters von Dieffenbachia seguine Schott oder picta (einer Blattpflanze aus der Familie der Arazeen) zu besorgen und aus den das Leitbündel umgebenden Zellschichten die Stärkekörner zu isolieren. Die aus dem plasmolysierten Wandbelag der Zellen stammenden Körner zeigen die normale längliche Form und tragen fast stets an einem, mitunter auch an beiden Enden, dunkelgrüne Chloroplastenverdickungen. Die auf dem Boden der Zellen liegenden Körner weisen hingegen anomales Wachstum auf, und man kann die einzelnen Entwicklungsstufen dieser merkwürdigen Formen direkt verfolgen. Alle diese Stärkekörner sind dadurch gekennzeichnet, daß ihre im Wachstum befindlichen 1 bis 4 Enden grüne Chloroplastenhauben tragen. Da jedoch kein Zweifel darüber besteht, daß diesen Plastiden die Aufgabe zufällt, die flüssigen Assimilationsprodukte des Zellsaftes zu immobilisieren, um feste Reservestoffe im pflanzenphysiologischen Haushalt zu bilden, ergibt die von den Chloroplasten hervorgerufene, deutlich zu beobachtende Schichtenablagerung von Stärke einen einwandfreien Beweis für das Appositionswachstum dieser Stärkekörner. Mikrophotographisch lassen sich diese Vorgänge infolge der geringen Schärfentiefe der erforderlichen Objektive hoher num. Apertur nur unvollkommen darstellen. Die visuelle Beobachtung ist dagegen viel aufschlußreicher und man braucht durchaus kein Biologe zu sein, um die Abhängigkeit und Art des Schichtenaufbaues von der Form der Chloroplastenhauben zu erkennen. Die Behauptung, daß bei den in Fig. 14 dargestellten Stärkekörnern die merkwürdigen Formen dadurch zustande gekommen sind, daß sich innerhalb eines verhältnismäßig geringviskosen Plastiden Niederschlagsmembranen dieser Formen gebildet haben und nun innerhalb dieser Gebilde eine intussuszeptionelle Stärkeablagerung erfolgt sei, erscheint völlig abwegig.

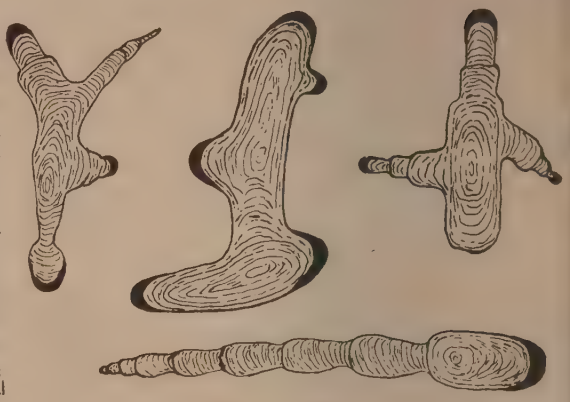


Fig. 14. 675 : 1

Zusammenfassung.

1. Bei der Verätherung nativer Kartoffelstärke mittels Halogenfettsäuren erhält man stärkeglykolsaures Natrium. Die einzelnen Komponenten Natrium-amylocellulose-glykolat, Natrium-amylopektin-glykolat und Natrium-amylose-glykolat zeichnen sich durch unterschiedliche Löslichkeit in wässerigem Methylalkohol aus und lassen sich rein darstellen.

2. Die Amylopektin-Fraktion, das Natrium-amylopektin-glykolat zeigt wertvolle kolloide Eigenschaften und ist dem Naturprodukt Tragant in technischer Hinsicht weit überlegen. Die 1proz. Sole sind glasklar, unveränderlich und besitzen eine etwa 1000fach höhere Viskosität als Wasser.

3. Bei Kartoffelstärke konnten vier verschiedene Strukturarten beobachtet werden: 1. Stärkekörner mit durchgehend feinem Schichtenbau ohne Amylozellulose-Außenmembran; 2. Stärkekörner mit relativ dicker Außenmembran und ohne Schichtenstruktur des Korninneren; 3. Stärkekörner mit doppelter Außenmembran und 4. Stärkekörner ohne Außenmembran und ohne jede Schichtung mit radialer Sphärokristall-Struktur. Die jeweilige Struktur spiegelt sich im Quellungsmechanismus der Stärkekörner wieder.

4. Eingehende Beobachtungen an Stärkekörnern aus Dieffenbachia seguine Schott und picta sprechen für Appositionswachstum der Stärkekörner.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden (Direktor: Prof. Dr. W. Langenbeck).

Die Aktivimmunisierung gegen Maul- und Klauenseuche als kolloidchemischer Vorgang.

Von Wolfgang Langenbeck (Dresden).

(Eingegangen am 10. September 1942)

Wenn ich es im folgenden unternehme, die Aktivimmunisierung gegen Maul- und Klauenseuche kurz vom Standpunkt des Chemikers zu betrachten, so glaube ich mich dazu um so mehr verpflichtet, als ich diesen Dingen in den entscheidenden Jahren von 1936 bis 1939 sehr nahe gestanden habe. Zwei meiner Doktoranden, Herr K. O. Hobohm und Fräulein A. Enderling, haben damals an den Staatlichen Forschungsanstalten auf der Insel Riems bei Greifswald den chemischen Teil des Problems bearbeitet, und ich habe die auszuführenden Forschungsarbeiten regelmäßig mit ihnen besprochen.

Die Maul- und Klauenseuche (MKS.) ist wohl die bekannteste und auch die gefürchtetste Tierseuche. Sie äußert sich in einer Blasenbildung in der Mundhöhle, an den Klauen und am Euter der Rinder. Die wirtschaftlichen Schäden entstehen weniger durch Todesfälle unter dem erkrankten Vieh, als vielmehr durch die Ausfälle und die schlechtere Beschaffenheit der Milch während der Erkrankung und auch nach der Ausheilung. So schätzt man den Schaden der Seuche von 1920/21 in Deutschland auf etwa eine halbe Milliarde[1]). In der heutigen Zeit ist es nicht in erster Linie der finanzielle Verlust, sondern die Verminderung an inländischen Molkereiprodukten, welche die Bedeutung der Seuche ausmacht und ihre Bekämpfung fordert.

Die erfolgreiche Erforschung der MKS. beginnt im Jahre 1897. Damals machte Loeffler, ein Schüler von Robert Koch, die überraschende und folgenreiche Entdeckung, daß der Erreger der MKS. durch bakteriendichte Filter hindurchgeht. Damit war der erste Vertreter der „filtrierbaren Virusarten" gefunden.

Schon sehr frühzeitig wurde von Loeffler die Möglichkeit der passiven Immunisierung gegen MKS. erkannt. Es zeigte sich, daß das Serum von erkrankten und wieder gesundeten Tieren, in genügender Menge injiziert, die Rinder mit Sicherheit gegen Ansteckung schützte. Zur Herstellung des Serums wurde im Jahre 1910 auf der Insel Riems ein besonderes Institut gegründet, und im Laufe der Zeit gelang es, das Serum wesentlich zu verbessern und zu verbilligen. Die Beobachtung von O. Waldmann, daß das Meerschweinchen ein geeignetes Versuchstier zur Erforschung der MKS. ist, hat zu diesen Fortschritten erheblich beigetragen.

Der Nachteil der passiven Immunisierung ist die geringe Dauer ihrer Wirksamkeit. Man hat deshalb von Anfang an der Aktivimmunisierung eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, lange Zeit allerdings, ohne mit diesen Versuchen Erfolg zu haben. Bei der Herstellung eines Impfstoffes zur Aktivimmunisierung kommt es darauf an, eine geeignete Abschwächungsmethode zu finden. Der Krankheitserreger oder sein Toxin soll so verändert werden, daß er nicht mehr die Krankheitserscheinungen hervorruft, wohl aber noch fähig ist, die Bildung von Antikörpern auszulösen. Bei der MKS. ist man zu diesem Zwecke einen sehr eigenartigen Weg gegangen. Man bewirkt nämlich die Abschwächung durch Adsorption des MKS.-Virus an Aluminiumhydroxyd-Gel. Die ersten Versuche in dieser Richtung stammen von S. Schmidt[2]) in Kopenhagen. Es gelang ihm, einen Adsorbatimpfstoff[2a]) herzustellen, mit dem sich Meerschweinchen zu 100 Proz. immunisieren ließen. Trotzdem blieb ihm der endgültige Erfolg noch versagt. Versuche an Rindern zeigten nämlich, daß der Adsorbatimpfstoff teils noch infektiös war, teils nicht immunisierte. Das Rind ist eben wesentlich empfindlicher gegen die MKS.-Infektion als das Meerschweinchen.

Zu dieser Zeit, Herbst 1936, setzten nun die Versuche mit Adsorbatimpfstoffen auf der Insel Riems ein. Zur Hauptsache waren daran O. Waldmann und K. Köbe als Veterinärmediziner, K. O. Hobohm, A. Enderling und

[1]) O. Waldmann, Klin. Wschr. 15, 1705 (1936).

[2]) S. Schmidt, Z. Immunitätsforschg. 92, 392 (1938); Arch. Virusforschg. 1, 215 (1939).

[2a]) Der Ausdruck „Adsorbat" (statt „Adsorpt") wird hier beibehalten, da die Adsorbatimpfstoffe bereits Eingang in das medizinische Schrifttum gefunden haben.

ich als Chemiker beteiligt[3]). Ferner konnten frühere Ergebnisse von G. Pyl über die Asdorption des MKS.-Virus verwertet werden.

Zunächst galt es, das Adsorptionsverhalten des MKS.-Virus an Aluminiumhydroxyd genauer zu studieren[4]). Dabei diente als Arbeitshypothese die Voraussetzung, daß eine möglichst vollständige Adsorption auch einen um so weniger infektiösen Impfstoff liefern würde. An die Aufstellung einer quantitativen Adsorptionsisotherme war selbstverständlich nicht zu denken, da zur Bestimmung des Virus nur ein sehr ungenauer biologischer Test zur Verfügung steht. Man bestimmt den „Titer", d. h. die Verdünnung, die eben noch an der oberflächlich eingeritzten (skarifizierten) Sohle der Meerschweinchenpfote eine Infektion (Blasenbildung) bewirkt[5]). Die Empfindlichkeit des Virusnachweises bei MKS. ist zwar ungefähr die einer Mikroreaktion, d. h. das Virus läßt sich im günstigsten Falle noch bis zu einer Verdünnung von 10^{-6} nachweisen. Erschwerend ist aber die bei allen biologischen Versuchen anzutreffende Fehlerbreite, die einerseits durch wechselnde Infektiosität und Virulenz des Erregers, andererseits durch die individuellen Verschiedenheiten der Versuchstiere bedingt sind.

Als Adsorptionsmittel diente ein Aluminiumhydroxyd, daß durch Fällen von Aluminiumsulfat mit der erforderlichen Menge Ammoniak hergestellt und elektrolytfrei gewaschen worden war. Es wurde zwecks Sterilisation im Autoklaven auf 127° erhitzt. Die Eigenschaften der Suspension, die auch für das später fabrikmäßig verwendete Aluminiumhydroxyd gelten, waren folgende:

1. Gehalt an Aluminiumoxyd: 2 Proz.
2. Quellungszustand: 5 ccm der Suspension ergaben, mit 20 ccm Wasser gemischt, nach 24stündigem Absitzen ein Sedimentationsvolumen von etwa 5 ccm.
3. Adsorptionsvermögen: 70 ccm einer Kongorotlösung (0,77 g pro Liter) wurden von 4 ccm der Aluminiumhydroxyd-Suspension fast vollständig entfärbt.
4. $p_H = 7{,}6$.

Als Viruslösung wurde der Inhalt der Blasen (Primäraphthen) verwendet, die sich an den Pfoten von MKS.-infizierten Meerschweinchen gebildet hatten.

Wir begannen mit Adsorptionsversuchen ohne Pufferung. Die Versuchsanordnung war dabei folgende: Defibrinierte 24stündige Primäraphthen-Lymphe wurde im Verhältnis 1:10 mit destilliertem Wasser verdünnt, um den Elektrolytgehalt der Lösung zu vermindern. Zur Entfernung der ausgefällten Globuline wurde die Lösung 15 Minuten bei 15000 Umdrehungen pro Min. zentrifugiert. Durch Zusatz dieser 10proz. Viruslösung zu wechselnden Mengen Aluminiumhydroxyd wurde die Adsorption bei gleichzeitigem Rühren und unter Eiskühlung vorgenommen. Nach 30 Min. wurde die Suspension 15 Min. bei 15000 Umdrehungen zentrifugiert und Adsorbat und Restlösung auf Infektiosität geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Es zeigt sich daraus, daß bei dem für die Haltbarkeit des Virus günstigen p_H von 7,6 bis 8,0 in den meisten Fällen nur eine sehr unvollständige Adsorption zu beobachten war. Pyl[6]) hatte bereits bei Adsorptionsversuchen mit MKS.-Lymphe an Aluminiumhydroxyd unter anderen Bedingungen festgestellt, daß das Virus bei einem p_H von 7,6 schlecht adsorbiert wird. Eine optimale Adsorption findet bei $p_H = 9{,}2$ statt. Dieses im alkalischen Bereich adsorbierte Virus ließ sich bei p_H 7,6 ohne große Verluste wieder eluieren. Die Versuche waren allerdings mit anderem Aluminiumhydroxyd, in wesentlich geringerer Konzentration und unter anderen Gesichtspunkten vorgenommen worden, nämlich um eine Anreicherung des Virus zu erzielen. Bei den hier beschriebenen Versuchen mußten im Hinblick auf den Zweck, eine möglichst vollständige Adsorption zu erreichen, die Konzentration des Adsorptionsmittels wesentlich höher gewählt werden. Daher waren nun unter diesen Bedingungen neue Adsorptionsbestimmungen unter Zusatz von Puffern erforderlich.

Phosphatpuffer erwies sich als weniger geeignet, da durch Bildung von Aluminiumphosphat die Oberfläche des Gels verändert und anscheinend weniger adsorptionstauglich wird. Dagegen war m/10-Glykokoll-Natriumchlorid-Puffer nach Soerensen vom p_H 9,2 sehr gut brauchbar (er hat sich auch bei der späteren Herstellung der MKS.-Vakzine im großen bewährt). Tabelle II zeigt die

[3]) O. Waldmann und K. Köbe, Berl. tierärztl. Wschr. **1938**, 317; O. Waldmann, daselbst **1938**, 685; O. Waldmann, G. Pyl, K. O. Hobohm und H. Möhlmann, Zbl. Bakt. **148**, 1 (1941); W. Langenbeck, Lehrb. d. Organischen Chemie, 2. Aufl. (1940), S. 330; 3. Aufl. (Dresden 1942), S. 329.

[4]) A. Enderling, Dissertation (Greifswald 1939), S. 5—17.

[5]) Näheres bei K. O. Hobohm, Dissertation (Greifswald 1939), S. 13.

[6]) G. Pyl, Zbl. Bakt. **121**, 10 (1931); G. Pyl und L. Klenk, Zbl. Bakt. **128**, 161 (1933).

Tabelle I. Adsorption vom MKS.-Virus an Aluminiumhydroxyd ohne Puffer.

Lfd. Nr.	Al. H. Proz.	p_H	Lymphe Proz.	H_2O Proz.	Adsorbat	Überst.	Stamm-lösung
1	90	8,04	1,0	9,0	+ + / + +	— — / — —	10^{-4}
2	87		1,20	11,8	+ + / + +	— — / — —	10^{-4}
3	85		1,42	13,58	+ + / + +	— — / — —	10^{-5}
4	83		1,60	15,4	+ + / + +	+ + / + —	10^{-4}
5	83		1,60	15,4	+ + / + +	+ + / + +	10^{-4}
6	80		2,00	18,0	+ + / + —	— — / + —	10^{-6}
7	80		2,00	18,0	+ + / + +	+ + / + +	10^{-5}
8	75		2,5	22,5	+ + / + +	+ + / + —	10^{-4}
9	66		3,3	30,7	+ + / + +	+ + / + +	10^{-5}
10	66		3,3	30,7	+ + / + +	+ + / + +	10^{-5}
11	66		3,3	30,7	+ + / + +	— — / — —	10^{-5}
12	66		3,3	30,7	+ + / + +	+ — / — —	10^{-4}
13	66		3,3	30,7	+ + / + +	+ — / — —	10^{-5}
14	60		2,0	38,0	+ + / + +	+ + / + +	10^{-4}
15	50		5,0	45,0	+ + / + +	+ + / + —	10^{-4}
16	50		5,0	45,0	+ + / + +	+ + / + +	10^{-5}
17	50		2,5	47,5	+ + / + +	— — / — —	10^{-5}
18	40		1,0	59,0	+ + / + +	+ + / + +	10^{-5}
19	30		1,1	68,9	+ + / + +	+ + / + +	10^{-4}
20	20		8,0	72,0	+ + / + +	+ + / + +	10^{-5}

Al. H. = Aluminiumhydroxyd-Suspension.
+ bedeutet positives Impfergebnis. — bedeutet negatives Impfergebnis.
Unter Stammlösung ist der eben noch infektiöse Titer der zu dem jeweiligen Versuch verwandten unbehandelten Lymphe zu verstehen (Kontrollversuch).

Ergebnisse unserer Versuche. Der Gehalt der Adsorptionsgemische an Lymphe betrug hier 1 Proz. Mit 0,1 Proz. Lymphe wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Um zu prüfen, ob bei der Adsorption etwa ein Teil des Virus irreversibel inaktiviert würde, haben wir auch Elutionsversuche angestellt. In Glykokollpuffer hergestellte Absorbate wurden nach dem Zentrifugieren in Phosphatpuffer vom $p_H = 7{,}6$ suspendiert und in einer Schüttelmaschine 30 Min. kräftig geschüttelt. Die Suspension wurde dann wieder bei 15000 Umdrehungen zentrifugiert und das Eluat austitriert. Aus der Tabelle III geht hervor, daß sich das Virus auch bei Gegenwart von sehr viel Adsorptionsmittel weitgehend durch Elution wiedergewinnen läßt.

Ein gewisses Interesse hatte die Frage, ob gereinigtes MKS.-Virus sich bei der Adsorption und Elution grundsätzlich ebenso verhalten würde wie die Rohlymphe. Eine Reinigung war nach Galloway und Elford[7]) durch Ultrafiltra-

[7]) Galloway und Elford, Brit. J. exp. Pathol. 17, 187 (1936).

Tabelle II. Adsorption von MKS.-Virus an Aluminiumhydroxyd bei Gegenwart von Phosphat- und Glykokollpuffer.

Lfd. Nr.	p_H	Al. H. Proz.	Glykokollpuffer Proz.	Kalium-Natrium-phosphatpuffer	Adsorbat	Restlösung
1	8,9	30	60		+ +	— —
					+ +	— —
2	9,05	30	60		+ +	— —
					+ +	— —
3	8,55	30		60	+ +	— —
					+ +	— —
		30	60		+ +	— —
					+ +	— —
4	9,07	30	60		+ +	— —
					+ +	— —
5	9,17	30	60		+ +	— —
					+ +	— —
	8,23	30		60	+ +	+ +
					+ +	+ +
6	8,90	30	60		+ +	— —
					+ +	— —
	8,30	30		60	+ +	— —
					+ +	— —
7	9,49	30	60		+ +	— —
					+ +	— —
8	9,45	30	60		+ +	— —
					+ +	— —
9	9,14	40	50		+ +	+ +
					+ +	+ +
10		30	60			— —
						— —
11	9,20	30	60			+ +
						+ +
12	9,10	30	60			— —
						— —
13	9,10	30	60			+ +
						+ —
14	8,96	30	60			— —
						— —
15	9,04	30	60			— —
						— —
	8,25	30		60		+ +
						+ —
16	9,11	30	60			+ +
						+ +
17	9,27	30	60			+ +
						+ +
	8,45	30		60		+ +
						+ +
18	9,0	30	60			— —
						— —
19	9,0	30	60			+ +
						— —
	8,25	30		60		+ +
						+ +
20	9,02	30	60			+ +
						— —
21	9,01	30	60			— —
						— —
22	9,06	30	60			— —
						— —
23	9,11	30	60			— —
						— —
24	8,99	30	60			+ +
						— —
25	8,97	30	60			— —
						— —

Tabelle III. Elution von MKS.-Adsorbaten mit Phosphatpuffer.

		10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
1. 20 Proz. Al. H.	Stammlösung in Glykokollpuffer				
1 Proz. Lymphe	p_H 8,6 titriert	+ +	+ +	+ +	
	Restlösung Glykokoll	+ —	— —		
	Eluat des Glykokolladsorbates mit Phosphatpuffer	+ +	+ —	— —	
	Eluiertes Adsorbat in Phosphat	+ +	+ +	— —	
2. 15 Proz. Al. H.					
1 Proz. Lymphe	Stammlösung wie oben		+ +	+ —	+ —
	Restlösung Glykokoll	— —	— —		
	Eluat des Glykokolladsorbates mit Phosphatpuffer	+ +	+ +	— —	
	Eluiertes Adsorbat in Phosphat	+ +	+ —	+ —	
3. 10 Proz. Al. H.					
1 Proz. Lymphe	Stammlösung wie oben		+ +	+ —	— —
	Restlösung Glykokoll	+ —	— —		
	Eluat des Glykokolladsorbates mit Phosphatpuffer	+ +	+ +	+ +	
	Eluiertes Adsorbat in Phosphat		+ +	— —	+ —
4. 10 Proz. Al. H.					
1 Proz. Lymphe	Stammlösung wie oben		+ +	+ +	+ —
	Restlösung Glykokoll	+ +	— —		
	Eluat des Glykokolladsorbates mit Phosphatpuffer	+ +	+ +	+ —	
	Eluiertes Adsorbat in Phosphat		+ +	— —	+ —

tion über Kollodiummembranen vom Porendurchmesser 50 mμ verhältnismäßig leicht durchzuführen[8]). Bei den Adsorptionsversuchen wurde neben der Infektiosität auch der relative Eiweißgehalt auf nephelometrischem Wege (Sulfosalizylsäure-Methode) bestimmt. Ein Eiweißgehalt von 4 Proz. in einer Adsorptionsrestlösung bedeutet z. B., daß 4 Proz. des vor der Adsorption vorhandenen Eiweißes nicht adsorbiert wurde. Der Eiweißgehalt eines Eluates von 36 Proz. sagt, daß 36 Proz. des adsorbiert gewesenen Eiweißes bei der Elution wieder in Lösung gingen. Einige Adsorptions- und Elutionsversuche sind in Tabelle IV zusammengestellt. Ein wesentlicher Unterschied im Adsorptionsverhalten von gereinigtem und ungereinigtem MKS.-Virus besteht danach nicht.

Tabelle IV. Adsorption und Elution von gereinigtem MKS.-Virus.

Versuch Nr.	Art der Lösung	Al. H. Proz.	Lymphe Proz.	p_H	Eiweiß Proz.	Titer 1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
1. Phosphatpuffer	Stammlösung	0	1,0	7,6	100,0			+ +	+ —	— —
	Restlösung	35	1,0	8,2	4,0	+ +	+ —	— —	— —	
	Gereinigtes Virus	0	1,0	7,6	5,0		+ +	+ +	+ +	— —
	Restlösung	35	1,0	8,15	0,0	+ —	— —	— —	— —	— —
2. Phosphatpuffer	Stammlösung	0	1,0	7,6	100,0			+ +	+ +	+ —
	Restlösung	15	1,0	7,9	53,0	+ +	— —	— —	— —	— —
	Gereinigtes Virus	0	1,0	7,6	0,2			+ +	+ —	+ —
	Restlösung	15	1,0	7,9	0,0	+ +	+ —	— —	— —	— —
3. Adsorbiert	Stammlösung	0	5,0	7,6	100,0			+ +	+ —	+ —
in Glykokoll,	Restlösung	90	5,0	8,9	0,0	— —	— —	— —	— —	
eluiert in Phosph.	Eluat	—	—	8,0	36,0	+ +	+ —	— —	— —	
	Gereinigtes Virus	0	5,0	7,6	1,3			+ —	+ /	— —
	Restlösung	90	5,0	8,9	0,0	— —	— —	— —	— —	
	Eluat	—	—	8,0	0,0	— —	+ —	— —	— —	

Unsere Versuche hatten gezeigt, daß in Übereinstimmung mit den Adsorptionsgesetzen eine annähernd vollständige Adsorption des Virus auch bei großem Überschuß von Adsorptionsmittel und bei optimalem p_H nicht gelingt. Es kommt immer zur Bildung eines Adsorptions-

[8]) K. O. Hobohm, Dissertation (Greifswald 1939), S. 12, 32.

Gleichgewichtes. Man mußte deshalb daran denken, die Infektiosität des Adsorbates auf anderem Wege zu vermindern. Waldmann und Köbe versuchten zunächst eine Abschwächung durch milde Wärmeeinwirkung. Die Adsorbate wurden zu diesem Zwecke 2 Tage bei 25° und dann 2 Tage bei 37,5° aufbewahrt. In der Tat ließen sich auf diesem Wege die ersten positiven Ergebnisse bei der Immunisierung von Rindern erzielen. Leider kamen aber auch immer wieder Fälle von Infektiosität oder ungenügender Immunisierung vor. Aus dieser Zeit erinnere ich mich genau an ein Gespräch mit K. Köbe und K. O. Hobohm, in dessen Verlauf ich darauf hinwies, daß eine Verbesserung der Adsorption durch Verminderung der Löslichkeit des Virus und zwar mittels Formaldehyd möglich sein müßte. Den beteiligten Veterinärmedizinern Waldmann und Köbe andererseits lag die Anwendung von Formaldehyd nahe, da bereits ältere Versuche zur Herstellung von Formol-Vakzinen vorlagen[9]), die allerdings sehr wechselnde Ergebnisse gezeigt hatten. Endlich war es auch erwünscht, durch Zusatz von Formaldehyd eine Sterilhaltung zu erzielen. In der Tat hat später die Kombination der Virusadsorption an Aluminiumhydroxyd und die Einwirkung von 0,02 Proz. Formaldehyd (2 Tage bei 25°) den endgültigen Erfolg herbeigeführt[10]).

Aus dem ursprünglichen Schmidtschen Adsorbatimpfstoff ist damit etwas ganz Neues geworden. Wir müssen annehmen, daß in der „Riemser MKS.-Vakzine" die Virusmoleküle an der Oberfläche des Aluminiumhydroxyds nicht in freier Form vorliegen, sondern als unlösliche Formaldehyd-Verbindung. Dies mag der Grund sein, weshalb die totale Infektion (Generalisierung) bei der Impfung ausbleibt, die Bildung von Antikörpern (Immunisierung) dagegen noch eintritt.

Zusammenfassung.

Es wurde das Adsorptionsverhalten von ungereinigtem und gereinigtem MKS.-Virus gegenüber Aluminiumhydroxyd mit und ohne Pufferlösungen geprüft. In allen Fällen, auch bei optimalem p_H und großem Überschuß von Adsorptionsmittel, blieb die Adsorption unvollständig. Die Versuche waren die chemische Grundlage für die spätere Herstellung der Riemser MKS.-Vakzine.

[9]) Vallée, Carré und Rinjard, Bull. Soc. cent. Méd. vet. **1925**, 297; O. Waldmann und K. Trautwein, Arch. wiss. prakt. Tierheilk. **50**, 229 (1929).

[10]) Eine genaue Beschreibung der Herstellung, Anwendung und Prüfung der MKS.-Vakzine findet man bei Waldmann, Pyl, Hobohm und Möhlmann, a. a. O.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes, Hamburg.

Neue Arbeiten über Ionenhydratation 1927—1942.

Von Karl A. G. Meyer (Hamburg). (Eingegangen am 21. August 1942)

Die Ionenhydratation ist ein Gebiet der anorganischen Chemie, dessen Bearbeitung noch nicht zu einem befriedigenden Ergebnis geführt hat. Die ursprüngliche Erklärung der Erscheinungen und die erstmaligen Bestimmungen ihrer Größen erschienen hinreichend genau und übereinstimmend. Im Laufe der Jahre stellten sich jedoch durch die Arbeiten weiterer Forscher Unstimmigkeiten heraus, die nicht nur die Versuchswerte betrafen. Vielmehr zeigte es sich bei den Methoden der Bestimmung, daß die Werte nur für verschieden definierte Erscheinungen gültig waren und jede dieser Methoden unter beeinflussenden Faktoren arbeitete, die die definitive Richtigkeit der Werte fraglich erscheinen ließen. So ist man heute zu einer endgültigen Klärung der Ionenhydratation und ihrer Werte noch nicht gelangt. Es können die nach den verschiedenen Untersuchungen theoretischen und experimentellen Inhalts gewonnenen Ergebnisse nur unter Berücksichtigung des Verfahrens benutzt werden.

Um einen Überblick über die nach den Methoden gewonnenen Ergebnisse zu bekommen, erscheint es angebracht, über die auf dem Gebiet der Ionenhydratation im letzten Jahrzehnt erschienenen Arbeiten zusammenfassend zu referieren. (Es sind von anderer Seite Schrifttumsübersichten im Ausland erschienen, die jedoch in vielen Fällen schwer zu beschaffen sind.) Über die ersten Arbeiten und die bis zum Jahre 1927 erschienene Literatur berichtet Remy[1]). Die bis zum Jahre 1933 bekannten Methoden zur Bestimmung der Ionenhydratation sind

[1]) H. Remy, Die elektrolytische Wasserüberführung und ihre Bedeutung für die Theorie der wässerigen Lösungen. Fortschr. Chem., Physik physik. Chem. **19**, H. 2 (1927).

von Ulich[2]) behandelt worden. Die Beurteilung der Methoden hat zu einer Diskussion geführt (3, 7, 88), die zeigt, daß sowohl die Definition des Begriffes Ionenhydratation als auch die Methoden einer weiteren Klärung bedürfen, ehe dieses Gebiet als hinreichend erforscht betrachtet werden kann.

Zur Übersicht über die erschienenen Arbeiten möge folgende Einteilung dienen:

1. Bestimmung mittels der elektrolytischen Wasserüberführung (Methoden von Nernst und Washburn, Remy und Baborovský). Hier sind es vorwiegend Baborovský und Mitarbeiter, die eine größere Zahl von Arbeiten veröffentlicht haben.

2. Bestimmung aus Aktivitätsmessungen nach Bjerrum (Schreiner), aus osmotischen Daten, Oberflächenspannungsmessungen (Freundlich und Schnell), sowie nach der Dialysenmethode (Brintzinger) u. a.

3. Berechnung aus Ionenentropiedefekten (Ulich).

4. Berechnung nach verschiedenen Methoden (Elektrostriktion, Absorptionsspektrum des Wassers, Dipolmoment u. a.).

Als Literaturübersichten sind einige Arbeiten herausgekommen: (58) berichtet zusammenfassend über die Methoden der Ionenhydratationsmessung, deren Theorie und experimentellen Ergebnisse. Baborovský gibt in (8, 10) eine Zusammenfassung der Ergebnisse seiner Untersuchungen und den Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren.

Zu 1. Die Bestimmung der Ionenhydratation aus der elektrolytischen Wasserüberführung konnte einmal durch die Methode der indifferenten Bezugssubstanz erfolgen (Arbeiten von Nernst, Lobry de Bruyn, Morgan und Kanolt, Buchböck und Washburn). Die Ergebnisse sind in dem unter Fußnote 1 erwähnten Bericht ausführlich behandelt. Zweitens konnte die Bestimmung nach der von Remy angegebenen Methode der mechanischen Mittelpunktsfixierung erfolgen. In Abänderung dieser Methode gelangten Baborovský und Mitarbeiter zu zahlreichen Ergebnissen. Neben den Arbeiten (2, 4), die die Methode, die Durchführung und Ergebnisse der Versuche allgemein behandeln, geben die Arbeiten (19, 20, 21) Ergebnisse über die Hydratation der Ionen der Erdalkalireihe in 1 n Lösungen. Messungen der Wasserüberführung an 0,1 n Lösungen der Halogenwasserstoffe bzw. deren Salze (16, 23—25, 27) ergeben Hydratationszahlen für Alkali- und Halogenionen. Die Bestimmung der Hydratation der Anionen SO_4'' und NO_3' durch eine spezielle Methode geben Untersuchungen der letzten Jahre (9, 11, 14, 15).

Bei allen Versuchen war der Einfluß der benutzten Pergamentmembran zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum, die Erscheinung der Elektroendosmose, das umstrittene Problem gewesen. Bei einer Reihe von Arbeiten (4, 6, 9, 23, 25, 26) läßt sich feststellen, ob ein Einfluß der Membran vorhanden war und von welcher Größenordnung. Eine spezielle Untersuchung der Verhältnisse an keramischen Diaphragmen und Pergamentpapiermembranen (12) zeigt, daß bei den in Betracht kommenden Elektrolytkonzentrationen keine Korrektur für Elektroendosmose notwendig ist. Die ermittelten Werte (13, 18) ergeben nach Angaben der Verfasser direkt die Hydratationszahlen. Über Elektroendosmose und elektrolytische Wasserüberführung berichten die Arbeiten von Hepburn (51, 52). Die Abhängigkeit der elektrolytischen Wasserüberführung von Konzentration und Temperatur an NaCl- bzw. $BaCl_2$-Lösungen untersuchen (38, 84, 85).

Zu 2. Neben den Arbeiten von Schreiner (79, 80), dessen Berechnung der Hydratationszahlen auf Bjerrum zurückgeht, geben Arbeiten von Kosakewitsch (62, 62a) und Freundlich und Mitarbeiter (46, 47) den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Hydratation. Letztere arbeiten nach dem Abreißverfahren von Seith. Man erhält die Hydratation von Ionenpaaren, wobei sich durch Behandlung von Reihen gleicher Kationen auf die lyotrope Reihe der Anionen schließen läßt. Sie gelangen zu ähnlichen Zahlen wie die anderen Autoren, wie aus der Übersicht (3) hervorgeht. Aus osmotischen Daten gehen die Werte der Untersuchungen von Royer, Bourion und Hun hervor (28—34, 53, 54, 73, 74). Sie lassen sich vergleichen mit denen von Baborovský, Manchot (66) und Schreiner. Nach der Aussalz-Methode gewinnt Büchner lyotrope Zahlen für eine Reihe von Ionen (36) und stellt diese in Parallele zu den Hydratationszahlen. Ruyven (75) erhält aus Dampfdruckerniedrigung und elektrolytischer Leitfähigkeit Hydratationszahlen, die in Übereinstimmung mit Werten von Remy stehen. — Aus Gleichgewichtsbestimmungen stammen die Arbeiten von Jablczynski (55—57) und von Hallström (49, 50). Nach der Dialysenmethode arbeiten Brintzinger und Mitarbeiter (35), deren Methode und Ergebnisse von Schmitz-Dumont (81) kritisch behandelt werden.

Zu 3. Hierher gehört die von Ulich erstmalig durchgeführte Berechnung der Hydratationszahlen aus den Entropiedefekten (87). Mit ihr ist es gelungen, Hydratationszahlen auf einem völlig neuen Weg zu bestimmen. Die Ergebnisse stehen nicht in Übereinstimmung mit den aus der elektrolytischen Wasserüberführung gewonnenen Werten von Remy und Baborovský. Die beiderseitigen Gründe gehen aus der Diskussion (3, 7, 88) hervor. — Die Berechnung aus den Entropiedefekten beruht auf folgender Überlegung: Durch Auflösung eines Stoffes in Wasser, beim Übergang in den Ionenzustand, tritt eine Änderung des Ordnungszustandes des Wassers auf, die sich durch Entropieänderung äußert. Die durch Auflösen von 1 Mol des Stoffes zu einer Lösung unendlicher Verdünnung sich ergebenden Entropieänderungen werden als molare Entropiedefekte bezeichnet. Diese lassen sich über die aus Spektren ermittelten Quantengewichte rechnerisch ermitteln. Durch Übertragung der Entropiewerte für Kristallwasser auf die vorliegende Ionenhydratation ergeben sich die Hydratationszahlen. Die Hydratationszahl ist ein Ausdruck dafür, daß im Mittel die Verweilzeit einer gewissen Zahl von Wassermolekülen beim Ion einen bestimmten Wert überschreitet. Dieser Wert kann nach der Bestimmungsmethode wechseln. Ulich gelang es, für eine große Zahl von Ionen Werte zu bestimmen, deren Bestimmung nach einer anderen Methode noch nicht erfolgen konnte. Gestützt werden die Werte durch Hydratationszahlen, die Ulich aus eigenen Bestimmungen der Ionenbeweglichkeiten[3]) berechnet hat. — Mit Ionenentropien bzw. der Hydratations-

[2]) H. Ulich, Die Solvatation der Ionen. Handbuch und Jahrbuch der chemischen Physik 6, II (Berlin 1933), 186f.

entropie beschäftigen sich ferner (63—65). Kielland (60) berechnet nach Ulich Hydratationszahlen von Stoffen, selbst wenn diese keine löslichen Ionen bilden; so von Gasen und organischen Verbindungen.

Zu 4. Moesveld und Hardon (68) berichten in einer Arbeit über Elektrostriktion über die Möglichkeit der Bestimmung von Hydratationszahlen. Sie untersuchten eine Anzahl von Elektrolytlösungen auf Abnahme der Elektrostriktion durch Druck. Aus den erhaltenen Daten berechnen sie Hydratationszahlen, die übereinstimmen mit Werten von Remy, Washburn und Manchot. — Über den Einfluß der Hydratation auf das ultrarote Absorptionsspektrum des Wassers berichten Suhrmann und Breyer (82, 83). Die Resultate sind abweichend von denen der anderen Methoden. Ähnliche Ergebnisse erhalten Cabrera und Fahlenbach (37) bei magnetischen Untersuchungen über die Beeinflussung von KJ und Wasser in Lösung.

Schrifttum.

Das Verzeichnis umfaßt Arbeiten über Ionenhydratation aus den Jahren 1927—1942, erstes Halbjahr in alphabetischer Reihenfolge der Verfasser.

1. A. E. van Arkel, Dipolmoment und physikalisch-chemische Eigenschaften. I. Chem. Weekbl. **31**, 139 (1934); II. Chem. Weekbl. **31**, 264 (1934).
2. Jiří (Georg) Baborovský, Über eine neue Methode zur Bestimmung der Ionenhydratation. (Eine Modifikation der Methode Remy.) Z. physik. Chem. **129**, 129 (1927).
3. J. Baborovský, Die Ionensolvatation und ihre Bestimmung. (Kritik zu H. Ulich.) Z. physik. Chem., Abt. A **168**, 135 (1934).
4. J. Baborovský, Studien über Ionenhydratation. Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **1**, 315 (1929).
5. J. Baborovský, Über die Hydratation der Ionen. Arh. Hemiju Farmaciju **6**, 85 (1932).
6. J. Baborovský, Erklärung einiger Nebenerscheinungen bei der Bestimmung der Hydratation von Ionen. Chem. Listy Vědu Průmysl **26**, 474 (1932).
7. J. Baborovský, Eine Bemerkung über die Hydratation der Ionen. Beitrag zur Diskussion mit H. Ulich. Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **6**, 283 (1934).
8. J. Baborovský, Die Hydratation der Ionen. Chem. Listy Vědu Průmysl **29**, 285 (1935).
9. J. Baborovský, Vorschlag einer neuen Methode zur Bestimmung der Hydratation des SO_4''-Anions durch den elektrolytischen Transport des Wassers. Chem. Listy Vědu Průmysl **30**, 5 (1936).
10. J. Baborovský, Ionenhydratation berechnet aus dem elektrolytischen Wassertransport. Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **10**, 542 (1938).
11. J. Baborovský, Hydratationsgrad des SO_4''-Anions, abgeleitet aus dem elektrolytischen Wassertransport. Trans. electrochem. Soc. **75**, 3 (1939).
12. J. Baborovský und B. Bürgl, Das nach der Strömungspotentialmethode gemessene elektrokinetische Potential an keramischen Diaphragmen und Pergamentpapiermembranen. Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **3**, 563 (1931).
13. J. Baborovský und B. Bürgl, Das Strompotential an keramischem Diaphragma in $BaCl_2$-Lösung. Arh. Hemiju Farmaciju **8**, 1 (1934).
14. J. Baborovský und M. Hrušowský, Bestimmung der Hydratation des Anions SO_4'' und des Anions NO_3' nach dem elektrolytischen Wassertransport. Chem. Listy Vědu Průmysl **34**, 191 (1940).
15. J. Baborovský und G. Koudela, Die Bestimmung der Hydratation des Anions SO_4'' aus der elektrolytischen Wasserüberführung. Chem. Listy Vědu Průmysl **32**, 5 (1938).
16. J. Baborovský und J. Vělíšek, Die absolute Hydratation der Ionen $H^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, Cl' und Br' in Normallösungen. Chem. Listy Vědu Průmysl **21**, 227 (1927).
17. J. Baborovský und J. Vělíšek, Elektroosmose und elektrolytische Wasserwanderung in Alkalichloridlösungen. Chem. Listy Vědu Průmysl **22**, 265 (1928).
18. J. Baborovský und O. Viktorin, Der Einfluß der Pergamentpapiermembran auf die Überführungszahlen der Kationen in Lösungen von Na- und Ba-chlorid. Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **5**, 211 (1933).
19. J. Baborovský und O. Viktorin, Hydratation der Ionen $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$ in Normallösungen. Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **5**, 518 (1933).
20. J. Baborovský und O. Viktorin, Die elektrolytische Überführung von Wasser in Lösungen von $BaCl_2$. Chem. Listy Vědu Průmysl **28**, 2 (1934); Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **4**, 155 (1932).
21. J. Baborovský und O. Viktorin, Über die Hydratation der Ionen $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$ in 1 n Lösung. Chem. Listy Vědu Průmysl **28**, 188 (1934).
22. J. Baborovský und O. Viktorin, Die elektrolytische Überführung des Wassers in normaler Lösung von Lanthanchlorid. Chem. Listy Vědu Průmysl **28**, 257 (1934).
23. J. Baborovský, O. Viktorin und A. Wagner, Die Hydratation einiger Ionen in 0,1 molaren Lösungen. Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **4**, 200 (1932).
24. J. Baborovský und A. Wagner, Elektrolytische Überführung des Wassers in 0,1 n Lösung von HBr. Chem. Listy Vědu Průmysl **23**, 97 (1929).
25. J. Baborovský und A. Wagner, Elektrolytische Wasserüberführung in wässerigen HBr-Lösungen. Z. physik. Chem. **131**, 129 (1928).
26. J. Baborovský und A. Wagner, Die elektrolytische Wasserüberführung in NaJ-Lösung. Die Rolle der Pergamentpapiermembran bei der Elektrolyse der wässerigen Lösungen von Alkali- und Erdalkalihalogeniden. Z. physik. Chem., Abt. A **163**, 122 (1933).
27. J. Baborovský und A. Wagner, Elektrolytische Überführung von Wasser in 0,1 n Lö-

[3]) H. Ulich, Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen. Fortschr. Chem., Physik physik. Chem. **18**, H. 10 (1926).

sungen von HBr-und HJ-und 1 n KJ-Lösung. Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **3**, 53 (1931).
28. F. Bourion und O. Hun, Kryoskopische Bestimmung der Hydratationshülle der Ionen des Natriumnitrats. C. R. Acad. Sci. **201**, 660 (1935).
29. F. Bourion und E. Royer, Kryoskopische Bestimmung der Gesamthydratation der NH_4Cl-Ionen. C. R. Acad. Sci. **197**, 52 (1933).
30. F. Bourion und E. Royer, Bestimmung der Hydratationshülle der Ionen des Kalziumchlorids. C. R. Acad. Sci. **198**, 175 (1934).
31. F. Bourion und E. Royer, Kryoskopische Bestimmung der Hydratationshülle der Ionen des Magnesiumchlorids. C. R. Acad. Sci. **201**, 65 (1935).
32. F. Bourion, E. Royer und O. Hun, Kryoskopische Bestimmung der Hydratation der Ionen in Lösung. C. R. Acad. Sci. **196**, 1015 (1933).
33. F. Bourion, E. Royer und O. Hun, Die Bestimmung der individuellen Hydratation der Ionen. C. R. Acad. Sci. **204**, 1420 (1937).
34. F. Bourion und Ch. Tuttle, Kryoskopische Bestimmung der molekularen Gleichgewichte von Resorcin und Brenzkatechin in wässeriger Lösung. J. Chim. physique **25**, 485 (1928).
35. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat und H. Osswald, Die Hydratation der Ionen, eine Funktion ihres elektrostatischen Potentials. Z. anorg. allg. Chem. **223**, 101 (1935).
36. E. H. Büchner, Quantitative Beziehungen in den lyotropen Reihen. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 288 (1934).
37. B. Cabrera und H. Fahlenbach, Magnetische Untersuchungen der gegenseitigen Beeinflussung von Kaliumjodid und Wasser in Lösung. Z. Physik **89**, 166 (1934).
38. G. Davies, N. J. Hassid und M. Taylor, Die elektrolytische Überführung von Wasser II. Ihre Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur bei der Elektrolyse von NaCl-Lösungen. J. chem. Soc. **1932**, 2497 [siehe auch I: (84), III: (85)].
39. N. R. Dhar, Ionenvolumen und Hydratation. Z. Elektrochem. **32**, 596 (1926).
40. N. R. Dhar, Hydratation von Ionen und Änderung des äquivalenten Leitvermögens von Salzen bei Verdünnung. Z. anorg. allg. Chem. **159**, 57 (1926).
41. K. Fajans und G. Karagunis, Osmotisches Verhalten von starken Elektrolyten in Lösung und Hydratation ihrer Ionen. Z. angew. Chem. **43**, 1046 (1930).
42. R. Flatt und A. Jordan, Beitrag zum Problem der Solvatation. Bestimmung der Radien der gelösten Ionen. Helv. chim. Acta **16**, 37 (1933).
43. L. H. Flint, Die Hydratation von gelösten Ionen der leichteren Elemente. J. Washington Acad. Sci. **22**, 97 (1932).
44. L. H. Flint, Die Hydratation von gelösten Ionen der schweren Elemente. J. Washington Acad. Sci. **22**, 211 (1932).
45. L. H. Flint, Unhydratisierte Ionen von Elementen in Lösung. J. Washington Acad. Sci. **22**, 233 (1932).
46. H. Freundlich und M. Aschenbrenner, Über die lyotropen Eigenschaften des Fluorions. Kolloid-Z. **41**, 35 (1927).
47. H. Freundlich und A. Schnell, Über die Bestimmung der Hydratation aus der Oberflächenspannung. Z. physik. Chem. **133**, 151 (1928).
48. S. Ghosh und N. R. Dhar, Beziehungen zwischen Hydratation und Stabilität eines Sols und die anomale Koagulationswirkung des F′-Ions auf einige Hydroxydsole. Kolloid-Z. **44**, 149 (1928).
49. M. af Hallström, Über den Einfluß der Solvatation und der van der Waalsschen Kräfte auf die Molekulargewichtsbestimmung. Über die Zustandsgleichung der gelösten Stoffe. Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia (Ann. Acad. Sci. fennicae) **41**, 10 (1935).
50. M. af Hallström, Die Solvatation und die Zustandsgleichung der gelösten Stoffe. Suomen Kemistilehti **8**, A 53 (1935).
51. H. C. Hepburn, Elektroendosmose und elektrolytischer Wassertransport. I. Proc. physic. Soc. **39**, 99 (1926); II. Proc. physic. Soc. **43**, 524 (1931).
52. H. C. Hepburn, Elektrolytische Wasserüberführung und Ionenhydratationszahlen. Philos. Mag. J. Sci. **25**, 1074 (1938).
53. O. Hun, Kryoskopische Untersuchung der Hydratationshülle der Nickelchlorürionen. C. R. Acad. Sci. **198**, 740 (1934).
54. O. Hun, Kryoskopische Untersuchung der Hydratationshülle der Natriumbromidionen. C. R. Acad. Sci. **201**, 547 (1935).
55. K. Jablczynski, Das Gleichgewichtsgesetz und die Leitfähigkeit der Elektrolyte. Roczniki Chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **8**, 22 (1928).
56. K. Jablczynski, Das Gleichgewichtsgesetz für Elektrolyte. Roczniki Chem. **9**, 97 (1929).
57. K. Jablczynski und C. Seidengart, Gleichgewichtsgesetz der Elektrolyte und Hydratation der Ionen. Roczniki Chem. **9**, 418 (1929).
58. E. Jozefovicz, Über die Solvatation der Ionen. Przemysl chem. **23**, 77 (1939).
59. A. I. Kasmin, Scheinbare Molekularvolumina und Hydratation der Säuren und Basen. J. physik. Chem. (russ.) **11**, 585 (1938).
60. J. Kielland, Chemische Hydratationszahlen. J. chem. Educat. **14**, 412 (1937).
61. S. Komagata, Über Gleichungen des Strömungspotentials und der Elektroendosmose. Res. electrotechn. Lab. (Tokyo) **362** (1934).
62. P. Kosakewitsch, Oberflächenspannung und Solvatation in Salzlösungen. Z. physik. Chem. **136**, 195 (1928).
62a. P. Kosakewitsch und N. A. Ismailow, Absorptionsbeeinflussung, Aktivität und Solvatation. Z. physik. Chem., Abt. A **150**, 295 (1930).
63. W. M. Latimer, Die Entropie von Ionen in wässeriger Lösung und die Natur der Hydratationsentropie. Chem. Reviews **18**, 349 (1936).
64. W. M. Latimer und R. M. Buffington, Die Entropie wässeriger Ionen. J. Amer. chem. Soc. **48**, 2297 (1926).
65. W. M. Latimer, Ph. W. Schutz und J. F. G. Hicks jr., Eine Zusammenstellung von Entropien wässeriger Ionen. J. chem. Physics **2**, 82 (1934).
66. W. Manchot, M. Jahrstorfer und H. Zepter, Untersuchungen über Gaslöslichkeit und Hydratation. Z. anorg. allg. Chem. **141**, 38 (1924).

67. N. Marinescu, Über die ideale Lösung. Die Umhüllungskonstante C. Bul. Soc. Chim. România 8, 92 (1926).
68. A. L. Th. Moesveld und H. J. Hardon, Zur Kenntnis der Elektrostriktion. Z. physik. Chem., Abt. A 155, 238 (1931).
69. J. N. Pearce und G. G. Pumplin, Die Dampfdrucke und Aktivitätskoeffizienten von wässerigen Lösungen von Ammonchlorid bei 25°. J. Amer. chem. Soc. 59, 1219 (1937).
70. S. Reichstein, L. Eventow und J. Kasarnowsky, Untersuchungen über Polyjodide. Löslichkeit von Jod in KJ-Lösung und Hydratation des Jodions. Z. anorg. allg. Chem. 216, 1 (1934).
71. H. Remy, Die elektrolytische Wasserüberführung und ihre Bedeutung für die Theorie der wässerigen Lösungen. Fortschr. Chem. Physik physik. Chem. 19, 73 (1927).
72. A. L. Roberts und J. C. Carruthers, Über die U-Rohrmethode zur Messung der Elektrophorese. J. physic. Chem. 40, 703 (1936).
73. E. Royer, Kryoskopische Bestimmung der Hydratationshülle der $BaCl_2$-Ionen. C. R. Acad. Sci. 198, 742 (1934) [siehe auch (28—34)].
74. E. Royer, Kryoskopische Bestimmung der Hydratationshülle der $SrCl_2$-Ionen. C. R. Acad. Sci. 198, 1156 (1934).
75. B. H. van Ruyven, Der Ionisationsgrad einiger binärer Elektrolyte und die Hydratation ihrer Ionen. Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56, 1141 (1937).
76. C. Sambasiva Rao, Hydratation und Änderung des Wassergleichgewichtes in elektrolytischen Lösungen. Current Sci. 4, 649 (1936).
77. C. Sambasiva Rao, Änderung des Wassergleichgewichtes und Hydratation in Lösungen starker Elektrolyte. Philos. Mag. J. Sci. 24, 87 (1937).
78. G. C. Schmidt und M. Keller, Über die Zahl der sich an das Silberion anlagernden Wasser- und Alkohol-Moleküle. Z. physik. Chem., Abt. A 141, 331 (1929).
79. E. Schreiner, Zur Hydratation einwertiger Ionen. Z. anorg. allg. Chem. 135, 333 (1924).
80. E. Schreiner und E. B. Schreiner, Die Hydratation einwertiger Ionen. Z. anorg. allg. Chem. 166, 219 (1927).
81. O. Schmitz-Dumont, Über die Hydratation von Ionen. Z. anorg. allg. Chem. 226, 33 (1936).
82. R. Suhrmann und F. Breyer, Der Einfluß gelöster Substanzen auf das ultrarote Absorptionsspektrum des Wassers. Naturwiss. 19, 772 (1931).
83. R. Suhrmann und F. Breyer, Untersuchungen im ultraroten Absorptionsspektrum über die Änderung des Lösungsmittels durch die gelöste Substanz. I. Über den Einfluß gelöster Salze auf den Assoziationszustand des lösenden Wassers. Z. physik. Chem., Abt. B 20, 17 (1933).
84. M. Taylor und E. W. Sawyer, Die Überführung von Wasser I. Ihre Abhängigkeit von der Konzentration bei der Elektrolyse von NaCl-Lösungen. J. chem. Soc. 1929, 2095 (1929) [siehe auch (38) und (85)].
85. M. Taylor und V. R. Willcox, Die Überführung von Wasser III. Die Konzentrationsabhängigkeit bei der Elektrolyse von $BaCl_2$-Lösung. J. chem. Soc. 1937, 902.
86. P. Tuorila, Über Beziehungen zwischen Koagulation, elektrokinetischer Wanderungsgeschwindigkeit, Ionenhydratation und chemischer Beeinflussung. Experimentelle Untersuchungen an Ton, Quarz und Permutitsuspensionen. Kolloid-Beih. 27, 44 (1928).
87. H. Ulich, Ionenentropie und Solvatation. Z. Elektrochem. 36, 497 (1930).
88. H. Ulich, Die Ionensolvatation und ihre Bestimmung. Antwort an G. Baborovský. Z. physik. Chem., Abt. A 168, 141 (1934) [siehe auch (3) und (7)].

Referate.

III. Kolloidforschung.

Haarmann, W., und E. Frühauf-Heilmann-Münster, **Über die Komplexaffinität von Schwermetallen und Eiweißstoffen. II. Mitteilung: Über den Einfluß des Säuregrades auf die Ausflockung von Eiweißstoffen durch Silbersalz und die Silberbindung an Eiweißstoffe und organische N-haltige Verbindungen.** (Biochem. Z. 309, 13, 1941.)

Untersuchungen über die Ausflockung ungepufferter Eiweißlösungen durch Silbernitrat ergeben, daß aus Rinderserum gewonnenes Pseudoglobulin, Hämoglobin (Merck) und ein durch Salzfraktionierung und Elektrodialyse gereinigtes Ovalbumin schon bei Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-4}$ n $AgNO_3$ gefällt werden. Zur Ausflockung des entsprechend dem Ovalbumin gereinigten Rinderserumalbumins ist dagegen eine 600fache Silbersalzkonzentration nötig und Gelatine wird selbst durch $^1/_{10}$ n $AgNO_3$ noch nicht getrübt.

Die untere Flockungsgrenze erweist sich vom p_H abhängig. Es zeigt sich jedoch bei den mit Azeton- und Boratpuffern durchgeführten Versuchen, daß sich die einzelnen Proteine durch die Lage ihres Flockungsoptimums stark voneinander unterscheiden. Dieses liegt z. B. beim Serumalbumin, Pseudoglobulin und Hämoglobin bei p_H 7,5, beim Ovalbumin, Kasein und Euglobulin bei p_H 5,0 und bei der Gelatine nimmt das Flockungsvermögen bei Anstieg des p_H von 4 auf 10 ständig zu.

Was nun das Silberbindungsvermögen von Proteinen und ihren Aminosäurebausteinen betrifft, so läßt sich dieses bestimmen mit Hilfe von Kaliumchromat, das nach Beendigung der nicht beeinflußbaren Silber-Eiweißbindung mit dem geringsten Überschuß an freien Silberionen rotbraunes Silberchromat bildet. Mit dieser Methode gelingt der Nachweis, daß im allgemeinen die Menge des komplexgebundenen Silbers mit zunehmender Alkalisierung ansteigt, und zwar wird bei p_H 10 zwei- bis dreimal soviel Silber

gebunden wie bei p_H 7,0. Dabei erfolgt die stärkste Zunahme der Silberbindung beim Serumalbumin, das bei p_H 5,0 nur 5,3 Proz., bei p_H 10 dagegen das Vierfache (21,6 Proz.) an Silber komplex zu binden vermag. Beim Pseudoglobulin beträgt der Bindungsanstieg im gleichen p_H-Bereich (von 5,4 Proz. auf 12,6 Proz.) nur etwas über das Doppelte und entspricht damit ungefähr dem beim Ovalbumin, Euglobulin, Pepton, lysalbin- und protalbinsauren Natrium. Das geringste Silberbindungsvermögen bei allen Säurestufen hat die Gelatine aufzuweisen. Das Bindungsvermögen das Kaseins entspricht im sauren Bereich dem des Serumalbumins und Pseudoglobulins, liegt jedoch bei höherem p_H zwischen dem der beiden Serumproteine. Das Hämoglobin zeichnet sich durch stärkste Silberbindung bei allen untersuchten p_H-Werten aus, was vermutlich auf seinen höheren Gehalt an basischen Gruppen zurückzuführen ist, denn die Aminogruppe, und zwar in erster Linie in undissoziierter Form, ist die wesentlichste Grundbedingung für das Zustandekommen einer Komplexbildung mit Schwermetallen. Von den Aminosäuren besitzen Histidin, Zystin, Leuzin und Tyrosin eine besonders hohe Affinität zum Silber, während die Silberbindung von Alanin, Kreatin und Glykokoll nur gering ist. Da das Serumalbumin sich aus relativ vielen stark silberbindungsfähigen Aminosäuren (Histidin, Leuzin, Zystin) zusammensetzt, ist sein besonders ausgeprägtes Silberbindungsvermögen ebenso verständlich wie das geringe Bindungsvermögen der Gelatine, die arm an diesen Aminosäuren ist, dafür aber in hohem Maße den wenig wirksamen Baustein Glykokoll enthält. Auch bei Serumglobulin und Kasein lassen sich die Unterschiede im Silberbindungsvermögen aus dem verschiedenen Aminosäureaufbau erklären. Sch.

Grönwall, A. - Kopenhagen, **Untersuchungen über die Löslichkeit von Laktoglobulin. I, II, III.** (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Ser. Chim. **24**, 185, 201 und 217, 1942.)

I. Die früheren Forschungen an Kasein oder Serumglobulin hatten den Nachteil, daß es sich um inhomogene Stoffe handelte. Oder es handelte sich um Stoffe, deren hohe Löslichkeit das Arbeiten mit zu konzentrierten Lösungen erforderte. Seit A. H. Palmer (1934) haben wir im Laktoglobulin eines der homogensten und kristallinsten der Globuline. In der Nähe des I. P. hat es eine definierte Löslichkeit. Die Löslichkeit in verdünnten NaCl-Lösungen erwies sich als unabhängig von der Menge des Bodenkörpers. [Als Folge der Homogenität. Ref.] Der Logarithmus der Löslichkeit in verdünnter NaCl-Lösung ist eine lineare Funktion der Ionenstärke. Die Löslichkeitstheorie von J. G. Kirkwood (1934) wird so bestätigt.

II. Dipolare Stoffe wie Glyzerin und seine Di- und Tripeptide erhöhen die Löslichkeit von isoelektrischem Laktoglobulin, weil sie die DEK. des Lösers erhöhen. Der Logarithmus dieser Löslichkeit ist eine lineare Funktion von $1/D$.

Zwitterionen mit überschüssigen positiven oder negativen Ladungen, wie Aminosäureionen in Glutaminsäure, Arginin, Lysin und Histidin, erhöhen die Löslichkeit von isoelektrischem Laktoglobulin stark. Bei Na-Glutaminat ist die Wirkung von der gleichen Größenordnung wie die des NaCl. Bei Monochloriden der Hexonbasen ist sie etwa zweimal so groß.

III. Ovalbumin erhöht die Löslichkeit des isoelektrischen Laktoglobulins. Auch hier wird die Wirkung auf die Erhöhung der DEK. des Lösers zurückgeführt. R. E. Lg.

Grönwall, A., **Die Löslichkeit von Euglobulin in Gegenwart von Pseudoglobulin und Serumalbumin.** (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Ser. Chim. **24**, 227, 1942.)

Die Erfahrungen mit Laktoglobulin legten den Gedanken nahe, daß auch in biologisch vorkommenden Proteinmischungen, z. B. im Blutserum, die Proteine sich gegenseitig in ihrer Löslichkeit beeinflußten.

Serumalbumin wirkt löslichkeitserhöhend auf Euglobulin. Dagegen hat Pseudoglobulin diese Wirkung nicht.

S. P. L. Sorensen (1930) hatte angenommen, daß Euglobulin und Pseudoglobulin ein reversibel dissoziables Komponentensystem darstellen. Dann sollte letzteres die Löslichkeit des ersteren erhöhen. Da dieses nicht der Fall ist, muß man annehmen, daß die beim Fraktionieren oder Verdünnen auftretende Dissoziation nicht reversibel ist. Die Frage bleibt noch unbeantwortet, weshalb Euglobulin und Pseudoglobulin in nativer Form als ein reversibel dissoziables Komponentensystem auf Änderungen der physikalisch-chemischen Bedingungen reagieren, die weniger tiefgreifend sind als die bei der Fraktionierung angewandten. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Kunst, H., und H. Berkelbach v. d. Sprenkel-Utrecht, **Potentiometrische Mikro-Titrationen in ungepufferten Lösungen.** (Biochem. Z. **309**, 77, 1941.)

Es gelingt mit Hilfe einer Glaselektrode und einem mit Impulsverstärker versehenen Pehavipotentiometer für reines, über $KMnO_4$ und unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßnahmen destilliertes Wasser einen p_H-Wert zu ermitteln, der um viel weniger als 0,1 von 7 verschieden ist. Durch sogenannte Neutralsalze wie NaCl, KCl und die Bromide, Jodide, Sulfate, Nitrate der Alkalimetalle wird der p_H-Wert des neutralen H_2O nach Austreiben der CO_2 beträchtlich nach der sauren oder auch der alkalischen Seite verschoben. Bei KCl ist unabhängig von der Herkunft und der Art der Reinigung stets eine Verschiebung des Potentials der Glaselektrode in saurer Richtung zu beobachten. Die Autoren neigen dazu, diesen Einfluß auf den p_H-Wert der Hydrolyse der Salze zuzuschreiben. Tatsächlich kann für 1 proz. KCl eine pufferende Wirkung festgestellt werden. Bei der Neutralisation von $^1/_{100}$ n HCl mit CO_2-freier $^1/_{100}$ n NaOH sind die Äquivalenzwerte, die auf der sauren Seite des Neutralpunktes gefunden werden, verschieden von denen auf der alkalischen Seite, weil ein Teil der Lauge auf der alkalischen Seite durch Adsorption an die Gefäßwand verschwindet. Dieser Schwund, der mit der Zeit, während welcher sich die Lauge frei in dem Gefäß befindet, zunimmt, ist in Quarzgefäßen größer als in Silber- und Pyrexglasgefäßen. Sch.

Kunst, H., und H. Berkelbach v. d. Sprenkel-Utrecht, **Konduktometrische Titrationen verdünnter Lösungen.** (Biochem. Z. **309**, 315, 1941.)

Bei Versuchen, die Äquivalente stark verdünnter HCl und NaOH in neutralem H_2O (Herstellung vgl. Biochem. Z. **309**, 77, 1941) durch Leitfähigkeitstitrationen zu bestimmen, machen sich Adsorptionsvorgänge sehr störend bemerkbar. Über die Natur derselben, die im Falle des Laugenzusatzes stärkere Abweichungen von der theoretischen Leitfähigkeits-

kurve bewirken als bei Säurezusatz, bestent noch keine Klarheit. Die Schwierigkeiten lassen sich auch nicht durch Änderung des Materials der Untersuchungsgefäße (geprüft wurde Pyrexglas, Quarz, Silber, Aluminium, Antimon, rostfreier Stahl, Zinn und Schwefel) beheben. Trotzdem läßt sich eine befriedigend genaue konduktometrische Äquivalenzbestimmung dadurch erzielen, daß man neutrales Wasser zunächst stufenweise unter Kontrolle der Leitfähigkeit (Tauchelektrode, Typus Pilips G. M. 4221 ohne Glashülse) mit 40 etwa $^1/_{100}$ n HCl-Einmaßen und dann in kleinen Portionen mit insgesamt 80 Einmaßen $^1/_{100}$ n Lauge versetzt. Im Verlaufe dieser NaOH-Titration sinkt die Leitfähigkeit zunächst linear und steigt nach der Erreichung eines sackförmigen Minimums im Neutralpunkt bei 33 NaOH-Einmaßen ebenfalls linear an. Titriert man jetzt stufenweise mit insgesamt 80 HCl-Einmaßen weiter, so fällt die Leitfähigkeit zuerst wieder linear ab, um dann durch ein diesmal besonders flaches Minimum eines zweiten Neutralpunktes bei 52 Einmaßen wiederum linear anzusteigen. Nun erhält man im Abstand der beiden Neutralpunkte, die als Scheitelpunkte der zwei Leitfähigkeitsminima graphisch extrapoliert werden, ein Maß für die zur gegenseitigen Neutralisation erforderlichen Lauge- und Säuremengen (47 T. Lauge = 52 T. HCl), das mit dem aus den Ionengeschwindigkeiten errechneten Äquivalenzverhältnis genau übereinstimmt. Sch.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Wetzel, W., **Luminiszenzanalyse und Sedimentpetrographie.** (Zbl. Mineral., Abt. A **1939**, 225.)

Waren in Molluskenschalen und anderen Fossilien infolge schneller Einbettung im Sediment organische Reste während der geologischen Zeiten konserviert, so kennzeichnen sie sich durch ihr Luminiszieren im gefilterten Ultraviolett.

Bei den von Wetzel als primär bezeichneten Feuersteinen führt er das (bei anderen Feuersteinarten fehlende) Luminiszieren darauf zurück, daß bei ihrer syngenetischen oder frühdiagnostischen Bildung organisches Pigment adsorbiert und fossilisiert wurde.

In anderen Fällen ist es kaum möglich, das Luminiszieren auf organische Reste zurückzuführen. Besonders bei solchen Kristallen, die aus einer gallertigen Vorstufe hervorgegangen sind, darf man wahrscheinlich an einen Einfluß von Gitterstörungen denken. R. E. Lg.

Kemény, E.-Wien, **Uran- und Radiumgehalt von Steinsalz und Sylvin.** (S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **150**, 193, 1941.)

Weißes und blaues Steinsalz, Sylvin und Karnalit enthalten fast ohne Unterschied in Gramm etwa $6 \cdot 10^{-10}$ g U und im Höchstfall $1 \cdot 10^{-15}$ g Ra. Der wirkliche Ra-Gehalt wird aber $3 \cdot 10^{-16}$ g kaum überschreiten. Beziehungen zur Entstehung des kolloiden Na wurden hierdurch also nicht aufgedeckt. R. E. Lg.

Stranski, I. N.-Breslau, **Über den Schmelzvorgang bei nichtpolaren Kristallen.** (Naturwiss. **30**, 425, 1942.)

Die Deutung von A. Lindemann (1910), wonach das Gitter unter dem Einfluß der thermischen Schwingungen einfach zusammenbricht, hat sich nicht halten können. Die Deutung von G. Tammann (1910) nimmt an Wahrscheinlichkeit zu. Bei Gegenwart von Verunreinigungen, welche den Schmelzpunkt herabsetzen, ist es zweifellos ein Oberflächenvorgang: Der Kristall löst sich in der oberflächlich entstandenen Schmelze. Diese Vorstellung hat Tammann auf reine Kristalle übertragen.

Der Voraussetzung von Tammann, daß alle Kristallflächen gleichmäßig von der Schmelze benetzt werden, ist M. Volmer (1937) entgegengetreten: Beim Hg und Ga werden die vollausgebildeten Flächen von der Schmelze unvollkommen benetzt. Stranski (1939) stellte das gleiche bei Zn- und Cd-Einkristallen fest. Er widerlegte die Vermutung, daß es sich um die Wirkung einer verunreinigenden Adsorption handele. An den unvollkommen benetzbaren Flächen tritt nach Volmer Überhitzung auf. Beim Fehlen von Störstellen beginne das Schmelzen an den Ecken und Kanten, d. h. dort, wo die Bausteine am losesten gebunden sind.

Die wichtigen Weiterentwicklungen dieser Ansichten, welche Stranski über die Bedeutung des Auftretens neuer Kristallflächen, über den Sonderfall beim Eis, über die Übertragbarkeit der Anschauungen auch auf polare Kristalle und über die Umwandlung polymorpher Modifikationen bringt, entziehen sich mehr einem Referat in der Kolloid-Zeitschrift, weil sie sich in der Hauptsache mit Bausteinanordnungen befassen. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Maschmann, E.-Frankfurt a. M., **Zur Kenntnis tierischer Peptidasen.** (III. Mitt.: Biochem. Z. **308**, 359, 1941; IV. Mitt.: **309**, 179, 1941; V. Mitt.: **310**, 28, 1941.)

Die zuvor beschriebene Experimentalarbeit über tierische Organpeptidasen des Kaninchens wird auf die Peptidasen der Leber, Niere und der Dünndarmschleimhaut des Meerschweinchens, der Leber der Maus und des Flußaals, auf die von Hühnerembryonen und nekrotischem Mäusekarzinom ausgedehnt. Gleichzeitig kommen zwei neue Substrate, Glyzyl-leuzin (GL) und Glyzyl-alanin (GA) zur Anwendung.

Auch diesmal sind die Spaltungsergebnisse sehr wechselvoll, insbesondere lassen die großen Schwankungen bei der Hydrolyse von GL, GA und GG durch die verschiedenen Organauszüge erkennen, daß diese 3 Glyzylpeptide nicht von demselben Enzym, sondern von 3 verschiedenen substratspezifischen Dipeptidasen gespalten werden. Wiederum erweisen sich Mg^{++}, Mn^{++}, Co^{++} und Zn^{++}, letzteres in besonders kleinen Konzentrationen, als geeignete Aktivatoren der Peptidasen, von denen die aus Organen, Dünndarmschleimhaut, Embryonalgewebe und Tumoren stammende LG-Dipeptidase auf Mg^{++}, die GG-Dipeptidase auf Co^{++} und die GL- und GA-Dipeptidase auf Zn^{++} anspricht. Vergleicht man die in den verschiedenen Glyzerinauszügen vorliegenden Peptidasengemische untereinander, so sind unabhängig von der Herkunft die LG- und GG-Dipeptidasen stets viel stärker durch Metall aktivierbar als die übrigen Dipeptidasen, die schon ohne nachträglichen Metallzusatz eine beachtliche Reaktionsfähigkeit aufweisen. Während in früheren Untersuchungen der Peptidasengehalt in Organ- und Geschwulstauszügen gleich gefunden wurde, wird nun im Mäusekarzinom ein deutlich geringerer Gehalt an Di- und Tripeptiden angetroffen als in der Mäuseleber. Ganz besonders

herabgesetzt ist das peptidatische Wirkungsvermögen in Auszügen aus nekrotischem Karzinommaterial, doch unterscheiden sich die Peptidasensysteme der Organ- und Tumorzellen in bezug auf ihre Aktivierung durch Metallionen und ihre Hemmung durch Komplexbildner nicht voneinander. Sch.

Albers, D.-München, **Zur Spezifität der d-Peptidasen in Seren.** (Biochem. Z. **310**, 54, 1941.)

Die gasanalytische Amino-N-Bestimmung nach van Slyke ergab bei 43 Proz. von insgesamt 28 Seren Krebskranker eine Spaltung von über 3 Proz. der als Substrate benutzten d-Peptide, d-Leuzylglyzin und d-Leuzylglyzylglyzin. Unter den 15 Kontrollseren, die von Patienten mit den verschiedenartigsten, nicht kanzerogenen Krankheitsprozessen stammten, war der Prozentsatz (39,5 Proz.) mit über 3 Proz. d-Peptidspaltung etwa ebenso groß. Die von Waldschmidt-Leitz und K. Mayer (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **262**, 4, 1939) erhobenen Befunde über eine selektive Befähigung der Krebszelle zur d-Peptidspaltung können daher nicht als richtig anerkannt werden. Auch die vom Verfasser zur Verfolgung des Spaltungsgrades versuchsweise herangezogene kolorimetrische Methode der Glykokollbestimmung mit Hilfe des Zimmermannschen Reagenses (o-Phthaldialdehyd) führt trotz ihrer erheblichen Fehlerbreite zu dem Ergebnis, daß sowohl in Karzinomseren wie in den Kontrollseren eine d-Peptidspaltung erfolgt. Sch.

Bamann, E., und O. Schimke-Tübingen, **d-Peptid-Spaltung durch Enzympräparate aus wachsenden Keimpflanzen; Beeinflussung durch natürliche und zusätzliche Aktivatoren. Zur Kenntnis der Peptidasen.** (I. Mitt.: Biochem. Z. **308**, 130, 1941; II. Mitt.: **310**, 119, 1941.)

Durch Zusätze von $^1/_{1000}$ mol Mn^{++} und $^1/_{100}$ mol Mg^{++} wird die Spaltung der l-Komponente des dl-Leuzylglyzins durch wässerige Extrakte aus Weizen-, Roggen-, Hafer-, Gerste-, Linsen- und Erbsenkeimlingen beschleunigt. Dieser Aktivierungseffekt tritt im allgemeinen in dialysierten Lösungen stärker als in den ursprünglichen Auszügen in Erscheinung. Während aber in nichtdialysierten Auszügen offenbar infolge eines natürlichen Aktivatorgehalts auch eine geringe d-Peptidspaltung zu beobachten ist, spalten die dialysierten Extrakte das Razemat praktisch nur bis 50 Proz. Erst durch Zusatz von Manganosalz erhalten auch die Dialysate die Fähigkeit zur Spaltung der d-Komponente, sodaß den Mn-Ionen sowohl gegenüber der l- wie der d-Spaltung eine aktivierende Wirkung zuzusprechen ist. Diese erfährt durch Zysteinzusatz noch eine zusätzliche Steigerung. Magnesium aktiviert dagegen nur die l-Spaltung.

Trotz Mangansalzzusatz verläuft die d-Peptidspaltung etwa 35—70 mal langsamer als die l-Spaltung, wobei es ziemlich gleichgültig ist, ob die Hydrolyse der d-Komponente des Razemats oder die des reinen d-Leuzylglyzins verfolgt wird. Somit ist im Gegensatz zu einer kürzlich bei tierischen Peptidasen gemachten Beobachtung (Bamann und Schimke, Naturwiss. **29**, 515, 1941), daß die d-Peptidspaltung des dl-Leuzylglyzins durch das in der vorauseilenden Spaltung des l-Peptids entstehende Spaltprodukt l-Leuzin vollkommen blockiert wird, bei pflanzlichen Peptidasenpräparaten die Ermittlung einer angenäherten Spaltungsgeschwindigkeit des d-Peptids auch bei Verwendung von Razematen möglich.

Die Frage, ob die l- und d-Peptidspaltung durch dasselbe Holo- bzw. Apoenzym bewirkt wird, läßt sich noch nicht endgültig entscheiden, denn einerseits wird nach mehrtägigem Aufbewahren bei p_H 6 oder p_H 7,8 eine gleichmäßige Abnahme der d- und l-Spaltung beobachtet, andererseits geht nach genügend langer Dialyse gegen destilliertes Wasser das Spaltungsvermögen gegenüber der d-Komponente vollständig verloren, während das gegenüber der l-Komponente weitgehend erhalten bleibt. Sch.

Bamann, E., und O. Schimke-Tübingen, **„d-Peptidase„ im menschlichen Organismus. Ein Beitrag zur „Köglschen Geschwulsttheorie“ und zur „stereochemischen Analyse von Proteinen“. Zur Kenntnis der Peptidasen.** (I. Mitt.: Biochem. Z. **308**, 130, 1941; II. Mitt.: **310**, 119 1941; III. Mitt.: **310**, 131, 1941).

Wie die pflanzliche erfährt auch die menschliche, aus normalen Organen und karzinomatösem Gewebe mit Glyzerin extrahierte d-Leuzylglyzin spaltende Peptidase nur durch Mn^{++} nicht aber durch Mg^{++}, eine Aktivierung. Besonders reich an d-Peptidase sind die Auszüge aus Milz, aber auch in denen aus Hoden, Ovarien, Markgewebe aus Sternum (mit Spongiosa), Dünndarmschleimhaut, Brustdrüsenkörper und Leber kann regelmäßig eine geringe, wenn auch schwankende, d-Peptidspaltung nachgewiesen werden. Das Verhältnis der d- zu der stets um ein Vielfaches stärkeren l-Peptidspaltung differiert bei den verschiedenen Organen, weist aber bei denselben Organen verschiedener Personen eine gewisse Konstanz auf. Doch wird auch diese häufig aus nicht erklärlichen Gründen durchbrochen. Die d-peptidatische Wirksamkeit von Karzinom- und Metastasengewebe übertrifft größenordnungsmäßig diejenige gesunder und normaler Organe und Gewebe nicht. Es besteht somit kein Zusammenhang zwischen d-Peptidase und Karzinom und die von F. Kögl und Mitarbeitern nachgewiesene Vermehrung d-peptidhaltiger Eiweißkörper im Karzinomgewebe kann weder auf Grund einer besonderen örtlichen Anreicherung von d-Peptidasen noch auf Grund einer örtlich durch Hilfsstoffe besonders gesteigerten Aktivität des Enzyms erfolgen. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß in karzinomatös entarteten Bezirken der natürliche Hemmstoff der d-Peptidase, das l-Leuzin, ausgeschaltet ist. Diese neuartige Hypothese der Krebsentstehung wird durch zahlreiche Befunde gestützt, denen zufolge Peptidasenpräparate aus menschlichen Organen wie überhaupt solchen tierischer Herkunft im d, l-Peptidversuch (Einwirkung auf dl-Leuzylglyzin) nur die l-Komponente spalten. Daß die beobachtete Hemmung der d-Peptidspaltung in diesen Fällen allein durch das l-Leuzin ausgelöst wird, zeigen Versuche mit Extrakten aus normalen Ovarien und Mamma-Karzinom, bei denen ein hemmender Einfluß auf die Spaltung von d-Leuzylglyzin in Gegenwart von Manganosalz nur bei Zusatz von l-Leuzin, nicht aber von Glykokoll, α-Alanin und β-Alanin zutage tritt. Auf die Spaltung des l-Leuzylglyzins im Razemat übt l-Leuzin dagegen eine nur geringfügige hemmende Wirkung aus. Sch.

Maschmann, E.-Frankfurt a. M., **Zur Kenntnis tierischer Peptidasen. VIII.** (Biochem. Z. **311**, 29, 1942.)

Bei der Reinigung von Peptidasen aus Kaninchen-Nieren und Ratten-Lebern durch Azetonfällung und Dialyse wird eine „auswählende“ Schädigung be-

Absorptionsspektren von Leinöl und Tungöl nach dem Kochen zeigen ein anderes Gepräge. Man stellt fest, daß noch erhebliche Mengen unveränderter Säuren gegenwärtig sind, wenn man sich dem Gelierungspunkt nähert. Beim Leinöl geht die Menge konjugierter Säuren während des Kochprozesses durch ein Maximum. — Bei den Rohölen kann man eine Anzahl der im Öl gegenwärtigen Säuren durch die Absorptionsmethode unterscheiden. Aber nach dem Verkochen läßt es sich auf diesem Wege allein nicht mehr bewerkstelligen. — Der Übergang von nichtkonjugierten zu konjugierten Systemen ungesättigter Doppelbindungen während des Verkochens der ersteren und die Tendenz, einen Gleichgewichtszustand hierbei zu erreichen, läßt sich spektroskopisch im Falle von Estern der Leinsäure feststellen. Der fortschreitende partielle Rückgang der Konjugation beim Tungöl und das völlige Aufhören derselben beim Methyl-Ester des Tungöles werden aufgezeigt. — Interessant ist der Nachweis kleiner Mengen aromatischer Bestandteile in den aus gewissen verkochten Tungöl-Estern gewonnenen Destillaten. Pr.

m) Nahrungsmittelchemie.

Brautlecht, C. A.-Orono, Maine, **Die Fabrikation von Kartoffelstärke in den USA.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 893, 1940.)

In den letzten Jahren ist die Herstellung einheimischer Kartoffelstärke soweit verbessert worden, daß sie den importierten Stärken qualitativ entspricht. Eine Konkurrenz gegen die in den Südstaaten gewonnene Stärke aus Topinambur wird auf Grund ähnlich gelagerter Verhältnisse in der japanischen Industrie nicht befürchtet. Die Anwendungen beziehen sich auf folgende Bereiche: Appretur und Schlichte in der Textilindustrie, Herstellung von Klebstoffen und Glukose, Bestandteil von Explosivstoffen, Herstellung löslicher Stärken und Stärke für Nahrungsmittelzwecke. Die Einrichtungen der neuen USA.-Fabriken aus dem Jahre 1938 werden eingehend beschrieben. Die beiden in Houlton stellen trockene Stärke her, die dritte in Mars Hill nasse Stärke, welche in Houlton weiter verarbeitet wird. Pr.

Romans, R. G., D. A. Scott und A. M. Fisher-Toronto, **Die Herstellung von kristallisiertem Insulin.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 908, 1940.)

Das für die Behandlung der Zuckerkrankheit benötigte Insulin kann aus kristallinen oder nichtkristallinen Präparaten gewonnen werden. Die Pankreas wird zur Gewinnung des Proteins mit alkoholischer Salzsäure extrahiert, der Auszug wird ausgesalzt, in verdünnter Salzsäure wieder aufgenommen und unter bestimmten vorgeschriebenen p_H-Bedingungen mit Azeton und Zinkazetat fraktioniert gefällt. Die Fällung läßt sich in Essigsäure aufnehmen und mit Ammoniak neutralisieren. Es scheiden sich dann Kristalle von Zink-Insulin ab. Aus dieser Verbindung läßt sich das reine Insulin gewinnen. Pr.

Bittenbender, W. A., Ed. F. Degering, P. A. Tetrault, C. F. Feasley und B. H. Gwynn-Lafayette, Ind., **Die bakteriziden Eigenschaften von im Handel befindlichen antiseptischen Stoffen. Ein weiteres Studium über den Einfluß des p_H.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 996, 1940.)

Eine große Anzahl solcher antiseptischer Stoffe werden mit Bezug auf den Einfluß des p_H-Wertes auf ihre Wirksamkeit untersucht, und zwar auf *Eschericia coli* und *Staphylococcus aureus* im p_H-Bereich von 3 bis 8. In einer Anzahl von Fällen tritt durch eine Erhöhung des p_H eine Erhöhung der Wirksamkeit in Erscheinung, die unabhängig von der molekularen Struktur der betreffenden Substanz zu sein scheint. Im allgemeinen sind die Ergebnisse in Übereinstimmung mit den früher veröffentlichten von Degering. Pr.

Malsch, L.-Hohenheim, **Die Viskosität von Pektinlösungen und ihre Beziehung zur Gelierkraft.** (Biochem. Z. **309**, 283, 1941.)

Die Bestimmung der spezifischen Viskosität von Pektinen aus Hagebutten, Zitronen, Äpfeln, Rüben, Johannisbeeren, Himbeeren, Erdbeeren und Orangen ergibt, daß sich die Pektine in wässeriger Lösung nach Salzzusatz wie homöopolare Kolloide verhalten und dem Staudingerschen Viskositätsgesetz gehorchen. Im allgemeinen sind die gefundenen η_{sp}/c-Werte der Gelierkraft proportional. Sch.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Svanoe, H.-Kennet Square, Penna, **Der „Krystal" (nach Kristallgröße) trennende Kristallisator.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 636, 1940.)

Die drei verschiedenen Typen dieses Kristallisators werden beschrieben: Verdampfer-Kristallisator, Vakuum-Kristallisator und Kristallisator mit Kühleinrichtung.

Die wesentlichen Gesichtspunkte, welche den „Krystal"-Kristallisator nach Jeremiassen in Oslo auszeichnen, gehen auf folgende Ergebnisse zurück. Um Kristalle abzuscheiden, muß man von einer übersättigten Lösung ausgehen. Sollen die Kristalle unter kontrollierten Bedingungen sich bilden, so muß die Lösung im metastabilen Gebiet während des Kristallisationsvorganges übersättigt werden. Und um diese Bedingung aufrecht zu erhalten, muß die übersättigte Lösung in wirksamer Weise einem großen Überschuß an Kristallen ausgesetzt bleiben, welcher die Lösung auf den Sättigungspunkt zurückführt, ehe die Lösung wiederum übersättigt ist. Der auszuwählende Typ hängt von der Lösungscharakteristik der zu gewinnenden Substanz ab. Pr.

Comings, E. W.-Urbana, Ill., **Das Eindicken von Schleimen aus $CaCO_3$.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 663, 1940.)

Laboratoriumsversuche werden mitgeteilt zur Gewinnung von Konzentrationsgradienten in einer Aufschlämmung von $CaCO_3$, wobei man abschnittweise oder kontinuierlich eindickt. Pr.

Foulon, H., **Kunststoff-Filtertücher.** (Chem. Apparatur **29**, 116, 1942.)

Die Kunststoff-Filtertücher aus der Pe-Ce-Faser haben sich außerordentlich gut bewährt. Sie bestehen aus Polyvinylchlorid. Durch Erhöhung des Chlorgehaltes auf etwa 63 Proz. wird die Faser temperaturbeständiger, da sie ohne solche Nachbehandlung auf Grund ihrer thermoplastischen Eigenschaften nur bis auf 80° erhitzt werden kann, ohne daß eine Schrumpfung eintritt. Gegen stärkste Säuren und Basen ist das Filtertuch beständig. Die Lebensdauer dürfte im Mittel 8 mal so groß sein wie bei Baumwolltüchern und 4 mal so groß wie bei Nitrozellulosetüchern. Die vorhin erwähnte Schrumpfung kann man absichtlich herbeiführen durch kurzfristige Behandlung mit heißem Wasser, um die Porosität zu verringern. Die Pe-Ce-Filter sind unbeständig gegen Chlor, SO_2, Chlorkohlenwasserstoffe, Ester, Ketone und Aromaten. Pr.

q) Kunststoffe.

Mienes, K.-Troisdorf, Bez. Köln, **Neuere Fortschritte in der Verarbeitung und Anwendung von Kunststoffen.** (Kunststoffe **32**, 35, 1942.)

Es werden in einem kurzen Überblick die Eigenschaften der Igamid-Spritzformstoffe und ihre Anwendung geschildert. Igamide und Igelite als Ersatz von Naturleder, die neueste Anwendung von Igeliten und die Werkstoffe auf Holz- oder Holzfasergrundlage bilden die weiteren Abschnitte des Artikels.
Ueberreiter.

Klant, H.-Ludwigshafen a. Rh., **Konstruktive Entwicklung von Ventilen aus Polyvinylchlorid.** (Kunststoffe **32**, 41, 1942.)

Es werden Ventile mit Gehäusen aus Blockmaterial, aus mehreren übereinander gezogenen Rohren, geschweißte Ventile, solche mit außenanliegender Spindel und stopfbüchsenlose Ventile beschrieben.
Ueberreiter.

Brandenburger, K.-Ilmenau/Thür., **Das Vorwärmen der Preßmassen.** (Kunststoffe **32**, 46, 1942.)

Durch rasche Vorwärmung der Preßmassen auf hohe Temperaturen kann die Formbereitungsdauer wesentlich verkürzt werden. Entsprechende Vorwärmevorrichtungen werden beschrieben.
Ueberreiter.

Petz, A.-Mannheim, **Neuere Kunststoffe als Rohstoffe in der Klebstoffindustrie.** (Kunststoffe **32**, 49, 1942.)

Auf Grund einer Unterteilung der verschiedenen Kleberohstoffe nach der Anwendungsform in Lösungskleber, Milchkleber und Klebefolien werden die für diese Gruppen in Betracht kommenden Kunststoffe, insbesondere die in organischen Lösungsmitteln und in Wasser löslichen Kleberohstoffe und die Rohstoffe für Milchkleber, besprochen. Ueberreiter.

Vieweg, R., und H. Klingelhöffer-Darmstadt, Inst. für techn. Physik der T. H., **Oberflächenströme auf Kunststoffen.** (Kunststoffe **32**, 77, 1942.)

Nach Klarstellung des Begriffs und Angabe des Meßverfahrens für den reinen Oberflächenstrom wird die Entstehung der leitenden Schicht und die Abhängigkeit der Oberflächenleitung von Feuchtigkeit und Temperatur durch Meßergebnisse beschrieben.
Ueberreiter.

Weprek, B.-Preßburg, **Werkstoffsparen im Preßformenbau.** (Kunststoffe **32**, 83, 1942.)

Es werden verschiedene Maßnahmen für eine werkstoffsparende Durchbildung, wie Übergang zu Stammformen, zweckmäßige Gestaltung der wechselbaren Formeinsätze, Anwendung von Halteplatten an Stelle eines Rahmens, Gestaltung des Unterbaues als Bestandteil der Presse, besprochen. Es zeigt sich, daß im Vergleich zur derzeitigen Bauweise eine Einsparung von rund 45 Proz. an legiertem Stahl und 80Proz. an Stahl überhaupt möglich ist. Ueberreiter.

Mehdorn, Kurt-Essen, **Herstellgenauigkeit geformter Gewinde aus Kunstharzpreßstoff.** (Kunststoffe **32**, 113, 1942.)

Es wird abgegrenzt, mit welcher Genauigkeit Gewinde aus Kunstharzpreßstoffen geformt werden können. Die mögliche Genauigkeit wird in Vergleich gesetzt zu den Gewinde-Toleranz-Normen, die im Rahmen der vollständig überarbeiteten Normen für Metallgewinde neu aufgestellt wurden. Ueberreiter.

Wick, G., und Arnd Iloff-Bitterfeld, I. G. Kunststoffabt., **Neue Verarbeitungsverfahren für Igelit PCU.** (Kunststoffe **32**, 137, 1942.)

Das Ziehen von Rohren, Pressen von Blöcken und Platten, das Walzen von Folien und das Verarbeiten von mit Weichmachungsmitteln weich eingestellten Igelitmassen wird kurz beschrieben. Ausführlich werden zwei neue Verarbeitungsverfahren besprochen: Das Schlagpreßverfahren und das Spritzgußverfahren.
Ueberreiter.

Jahn, W.-Berlin-Hohenschönhausen, **Die spanabhebende Bearbeitung von Kunststoffen.** (Kunststoffe **32**, 143, 1942.)

Es wird eine sehr ausführliche Beschreibung der spanabhebenden Bearbeitung von härtbaren Preßstoffen, insbesondere Schichtstoffen, ferner von Kunstharzpreßholz, Polyvinylchlorid und Akrylharz gegeben. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Kolorimetrie und Spektralphotometrie. Eine Anleitung zur Ausführung von Absorptions-, Fluoreszenz- und Trübungsmessungen an Lösungen. Von Prof. G. Kortüm. (Anleitungen für die Chemische Laboratoriumspraxis, begründet von Prof. Zintl †, herausgegeben von Prof. R. Brill, Band II.) VI, 209 Seiten mit 94 Abbildungen und einem Bildnis. (Berlin 1942, Springer-Verlag.) Preis brosch. RM 12.60.

Über große Lehrbücher der Kolorimetrie und Spektralphotometrie verfügt die deutsche Fachliteratur bisher noch nicht (im Gegensatz zur englischen mit den Werken von J. H. Yoe, 1928, F. D. Snell und C. T. Snell, 1936, und A. C. Hardy, 1936). Um so mehr ist das Erscheinen des Kortümschen Buches im Rahmen der Zintl-Brillschen Sammlung zu begrüßen, das trotz seines geringen Umfangs den sehr reichhaltigen Stoff von einheitlichen Gesichtspunkten aus ohne Lücken darstellt und zeigt, wie die einzelnen Methoden für bestimmte Aufgaben der Ermittelung von Konzentrationen geeignet sind; es wird also die Schilderung des Meßprinzipes jeder Methode, die Fehlerdiskussion und eine Reihe von Beispielen aus der Praxis dazu benutzt, den Leser zur Auswahl der für seine eigenen Probleme passenden Methode in den Stand zu setzen.

Nach der Ableitung der allgemeinen Grundlagen werden im zweiten Hauptteile auf 50 Seiten (mit 32 Abbildungen) die visuellen Methoden, also die klassische Kolorimetrie, Spektralphotometrie, die Fluoreszenz-Messung sowie der Trübungsmessung (Nephelometrie) behandelt. Der dritte Hauptteil bringt auf 64 Seiten (mit 30 Abbildungen) die sehr erwünschte systematische Übersicht über das ureigenste Arbeitsgebiet des Verfassers, die lichtelektrischen Methoden im Dienste der angewandten Kolorimetrie einschließlich der lichtelektrischen Fluoreszenz- und Trübungsmessung sowie der spektralphotometrischen Messungen im Ultrarot; der vierte Hauptteil von gleichem Umfange wie der zweite enthält die spektrographischen photometrischen Meßverfahren und -geräte (Lichtquellen, Meßgefäße, Lichtschwächungs-Vorrichtungen, die Spektrographen selbst, die Auswerteverfahren bis zu den Schwärzungsphotometern), alles erläutert durch Tabellen, Diagramme und experimentelle Winke, die auf die persönliche Erfahrung des Verfassers hinweisen. Im Schlußkapitel: Die Auswahl der Methode nach dem Zweck der Untersuchung

Absorptionsspektren von Leinöl und Tungöl nach dem Kochen zeigen ein anderes Gepräge. Man stellt fest, daß noch erhebliche Mengen unveränderter Säuren gegenwärtig sind, wenn man sich dem Gelierungspunkt nähert. Beim Leinöl geht die Menge konjugierter Säuren während des Koehprozesses durch ein Maximum. — Bei den Rohölen kann man eine Anzahl der im Öl gegenwärtigen Säuren durch die Absorptionsmethode unterscheiden. Aber nach dem Verkochen läßt es sich auf diesem Wege allein nicht mehr bewerkstelligen. — Der Übergang von nichtkonjugierten zu konjugierten Systemen ungesättigter Doppelbindungen während des Verkochens der ersteren und die Tendenz, einen Gleichgewichtszustand hierbei zu erreichen, läßt sich spektroskopisch im Falle von Estern der Leinsäure feststellen. Der fortschreitende partielle Rückgang der Konjugation beim Tungöl und das völlige Aufhören derselben beim Methyl-Ester des Tungöles werden aufgezeigt. — Interessant ist der Nachweis kleiner Mengen aromatischer Bestandteile in den aus gewissen verkochten Tungöl-Estern gewonnenen Destillaten. Pr.

m) Nahrungsmittelchemie.

Brautlecht, C. A.-Orono, Maine, **Die Fabrikation von Kartoffelstärke in den USA.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 893, 1940.)

In den letzten Jahren ist die Herstellung einheimischer Kartoffelstärke soweit verbessert worden, daß sie den importierten Stärken qualitativ entspricht. Eine Konkurrenz gegen die in den Südstaaten gewonnene Stärke aus Topinambur wird auf Grund ähnlich gelagerter Verhältnisse in der japanischen Industrie nicht befürchtet. Die Anwendungen beziehen sich auf folgende Bereiche: Appretur und Schlichte in der Textilindustrie, Herstellung von Klebstoffen und Glukose, Bestandteil von Explosivstoffen, Herstellung löslicher Stärken und Stärke für Nahrungsmittelzwecke. Die Einrichtungen der neuen USA.-Fabriken aus dem Jahre 1938 werden eingehend beschrieben. Die beiden in Houlton stellen trockene Stärke her, die dritte in Mars Hill nasse Stärke, welche in Houlton weiter verarbeitet wird. Pr.

Romans, R. G., D. A. Scott und A. M. Fisher-Toronto, **Die Herstellung von kristallisiertem Insulin.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 908, 1940.)

Das für die Behandlung der Zuckerkrankheit benötigte Insulin kann aus kristallinen oder nichtkristallinen Präparaten gewonnen werden. Die Pankreas wird zur Gewinnung des Proteins mit alkoholischer Salzsäure extrahiert, der Auszug wird ausgesalzt, in verdünnter Salzsäure wieder aufgenommen und unter bestimmten vorgeschriebenen p_H-Bedingungen mit Azeton und Zinkazetat fraktioniert gefällt. Die Fällung läßt sich in Essigsäure aufnehmen und mit Ammoniak neutralisieren. Es scheiden sich dann Kristalle von Zink-Insulin ab. Aus dieser Verbindung läßt sich das reine Insulin gewinnen. Pr.

Bittenbender, W. A., Ed. F. Degering, P. A. Tetrault, C. F. Feasley und B. H. Gwynn-Lafayette, Ind., **Die bakteriziden Eigenschaften von im Handel befindlichen antiseptischen Stoffen. Ein weiteres Studium über den Einfluß des p_H.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 996, 1940.)

Eine große Anzahl solcher antiseptischer Stoffe werden mit Bezug auf den Einfluß des p_H-Wertes auf ihre Wirksamkeit untersucht, und zwar auf *Escherichia coli* und *Staphylococcus aureus* im p_H-Bereich von 3 bis 8. In einer Anzahl von Fällen tritt durch eine Erhöhung des p_H eine Erhöhung der Wirksamkeit in Erscheinung, die unabhängig von der molekularen Struktur der betreffenden Substanz zu sein scheint. Im allgemeinen sind die Ergebnisse in Übereinstimmung mit den früher veröffentlichten von Degering. Pr.

Malsch, L.-Hohenheim, **Die Viskosität von Pektinlösungen und ihre Beziehung zur Gelierkraft.** (Biochem. Z. **309**, 283, 1941.)

Die Bestimmung der spezifischen Viskosität von Pektinen aus Hagebutten, Zitronen, Äpfeln, Rüben, Johannisbeeren, Himbeeren, Erdbeeren und Orangen ergibt, daß sich die Pektine in wässeriger Lösung nach Salzzusatz wie homöopolare Kolloide verhalten und dem Staudingerschen Viskositätsgesetz gehorchen. Im allgemeinen sind die gefundenen η_{sp}/c-Werte der Gelierkraft proportional. Sch.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Svanoe, H.-Kennet Square, Penna, **Der „Krystal" (nach Kristallgröße) trennende Kristallisator.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 636, 1940.)

Die drei verschiedenen Typen dieses Kristallisators werden beschrieben: Verdampfer-Kristallisator, Vakuum-Kristallisator und Kristallisator mit Kühleinrichtung.

Die wesentlichen Gesichtspunkte, welche den „Krystal"-Kristallisator nach Jeremiassen in Oslo auszeichnen, gehen auf folgende Ergebnisse zurück. Um Kristalle abzuscheiden, muß man von einer übersättigten Lösung ausgehen. Sollen die Kristalle unter kontrollierten Bedingungen sich bilden, so muß die Lösung im metastabilen Gebiet während des Kristallisationsvorganges übersättigt werden. Und um diese Bedingung aufrecht zu erhalten, muß die übersättigte Lösung in wirksamer Weise einem großen Überschuß an Kristallen ausgesetzt bleiben, welcher die Lösung auf den Sättigungspunkt zurückführt, ehe die Lösung wiederum übersättigt ist. Der auszuwählende Typ hängt von der Lösungscharakteristik der zu gewinnenden Substanz ab. Pr.

Comings, E. W.-Urbana, Ill., **Das Eindicken von Schleimen aus $CaCO_3$.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 663, 1940.)

Laboratoriumsversuche werden mitgeteilt zur Gewinnung von Konzentrationsgradienten in einer Aufschlämmung von $CaCO_3$, wobei man abschnittweise oder kontinuierlich eindickt. Pr.

Foulon, H., **Kunststoff-Filtertücher.** (Chem. Apparatur **29**, 116, 1942.)

Die Kunststoff-Filtertücher aus der Pe-Ce-Faser haben sich außerordentlich gut bewährt. Sie bestehen aus Polyvinylchlorid. Durch Erhöhung des Chorgehaltes auf etwa 63 Proz. wird die Faser temperaturbeständiger, da sie ohne solche Nachbehandlung auf Grund ihrer thermoplastischen Eigenschaften nur bis auf 80° erhitzt werden kann, ohne daß eine Schrumpfung eintritt. Gegen stärkste Säuren und Basen ist das Filtertuch beständig. Die Lebensdauer dürfte im Mittel 8mal so groß sein wie bei Baumwolltüchern und 4mal so groß wie bei Nitrozellulosetüchern. Die vorhin erwähnte Schrumpfung kann man absichtlich herbeiführen durch kurzfristige Behandlung mit heißem Wasser, um die Porosität zu verringern. Die Pe-Ce-Filter sind unbeständig gegen Chlor, SO_3, Chlorkohlenwasserstoffe, Ester, Ketone und Aromaten. Pr.

q) Kunststoffe.

Mienes, K.-Troisdorf, Bez. Köln, **Neuere Fortschritte in der Verarbeitung und Anwendung von Kunststoffen.** (Kunststoffe 32, 35, 1942.)

Es werden in einem kurzen Überblick die Eigenschaften der Igamid-Spritzformstoffe und ihre Anwendung geschildert. Igamide und Igelite als Ersatz von Naturleder, die neueste Anwendung von Igeliten und die Werkstoffe auf Holz- oder Holzfasergrundlage bilden die weiteren Abschnitte des Artikels. Ueberreiter.

Klant, H.-Ludwigshafen a. Rh., **Konstruktive Entwicklung von Ventilen aus Polyvinylchlorid.** (Kunststoffe 32, 41, 1942.)

Es werden Ventile mit Gehäusen aus Blockmaterial, aus mehreren übereinander gezogenen Rohren, geschweißte Ventile, solche mit außenanliegender Spindel und stopfbüchsenlose Ventile beschrieben. Ueberreiter.

Brandenburger, K.-Ilmenau/Thür., **Das Vorwärmen der Preßmassen.** (Kunststoffe 32, 46, 1942.)

Durch rasche Vorwärmung der Preßmassen auf hohe Temperaturen kann die Formbereitungsdauer wesentlich verkürzt werden. Entsprechende Vorwärmevorrichtungen werden beschrieben. Ueberreiter.

Petz, A.-Mannheim, **Neuere Kunststoffe als Rohstoffe in der Klebstoffindustrie.** (Kunststoffe 32, 49, 1942.)

Auf Grund einer Unterteilung der verschiedenen Kleberohstoffe nach der Anwendungsform in Lösungskleber, Milchkleber und Klebefolien werden die für diese Gruppen in Betracht kommenden Kunststoffe, insbesondere die in organischen Lösungsmitteln und in Wasser löslichen Kleberohstoffe und die Rohstoffe für Milchkleber, besprochen. Ueberreiter.

Vieweg, R., und H. Klingelhöffer-Darmstadt, Inst. für techn. Physik der T. H., **Oberflächenströme auf Kunststoffen.** (Kunststoffe 32, 77, 1942.)

Nach Klarstellung des Begriffs und Angabe des Meßverfahrens für den reinen Oberflächenstrom wird die Entstehung der leitenden Schicht und die Abhängigkeit der Oberflächenleitung von Feuchtigkeit und Temperatur durch Meßergebnisse beschrieben. Ueberreiter.

Weprek, B.-Preßburg, **Werkstoffsparen im Preßformenbau.** (Kunststoffe 32, 83, 1942.)

Es werden verschiedene Maßnahmen für eine werkstoffsparende Durchbildung, wie Übergang zu Stammformen, zweckmäßige Gestaltung der wechselbaren Formeinsätze, Anwendung von Halteplatten an Stelle eines Rahmens, Gestaltung des Unterbaues als Bestandteil der Presse, besprochen. Es zeigt sich, daß im Vergleich zur derzeitigen Bauweise eine Einsparung von rund 45 Proz. an legiertem Stahl und 80Proz. an Stahl überhaupt möglich ist. Ueberreiter.

Mehdorn, Kurt-Essen, **Herstellgenauigkeit geformter Gewinde aus Kunstharzpreßstoff.** (Kunststoffe 32, 113, 1942.)

Es wird abgegrenzt, mit welcher Genauigkeit Gewinde aus Kunstharzpreßstoffen geformt werden können. Die mögliche Genauigkeit wird in Vergleich gesetzt zu den Gewinde-Toleranz-Normen, die im Rahmen der vollständig überarbeiteten Normen für Metallgewinde neu aufgestellt wurden. Ueberreiter.

Wick, G., und Arnd Iloff-Bitterfeld, I. G. Kunststoffabt., **Neue Verarbeitungsverfahren für Igelit PCU.** (Kunststoffe 32, 137, 1942.)

Das Ziehen von Rohren, Pressen von Blöcken und Platten, das Walzen von Folien und das Verarbeiten von mit Weichmachungsmitteln weich eingestellten Igelitmassen wird kurz beschrieben. Ausführlich werden zwei neue Verarbeitungsverfahren besprochen: Das Schlagpreßverfahren und das Spritzgußverfahren. Ueberreiter.

Jahn, W.-Berlin-Hohenschönhausen, **Die spanabhebende Bearbeitung von Kunststoffen.** (Kunststoffe 32, 143, 1942.)

Es wird eine sehr ausführliche Beschreibung der spanabhebenden Bearbeitung von härtbaren Preßstoffen, insbesondere Schichtstoffen, ferner von Kunstharzpreßholz, Polyvinylchlorid und Akrylharz gegeben. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Kolorimetrie und Spektralphotometrie. Eine Anleitung zur Ausführung von Absorptions-, Fluoreszenz- und Trübungsmessungen an Lösungen. Von Prof. G. Kortüm. (Anleitungen für die Chemische Laboratoriumspraxis, begründet von Prof. Zintl †, herausgegeben von Prof. R. Brill, Band II.) VI, 209 Seiten mit 94 Abbildungen und einem Bildnis. (Berlin 1942, Springer-Verlag.) Preis brosch. RM 12.60.

Über große Lehrbücher der Kolorimetrie und Spektralphotometrie verfügt die deutsche Fachliteratur bisher noch nicht (im Gegensatz zur englischen mit den Werken von J. H. Yoe, 1928, F. D. Snell und C. T. Snell, 1936, und A. C. Hardy, 1936). Um so mehr ist das Erscheinen des Kortümschen Buches im Rahmen der Zintl-Brillschen Sammlung zu begrüßen, das trotz seines geringen Umfangs den sehr reichhaltigen Stoff von einheitlichen Gesichtspunkten aus ohne Lücken darstellt und zeigt, wie die einzelnen Methoden für bestimmte Aufgaben der Ermittelung von Konzentrationen geeignet sind; es wird also die Schilderung des Meßprinzipes jeder Methode, die Fehlerdiskussion und eine Reihe von Beispielen aus der Praxis dazu benutzt, den Leser zur Auswahl der für seine eigenen Probleme passenden Methode in den Stand zu setzen.

Nach der Ableitung der allgemeinen Grundlagen werden im zweiten Hauptteile auf 50 Seiten (mit 32 Abbildungen) die visuellen Methoden, also die klassische Kolorimetrie, Spektralphotometrie, die Fluoreszenz-Messung sowie der Trübungsmessung (Nephelometrie) behandelt. Der dritte Hauptteil bringt auf 64 Seiten (mit 30 Abbildungen) die sehr erwünschte systematische Übersicht über das ureigenste Arbeitsgebiet des Verfassers, die lichtelektrischen Methoden im Dienste der angewandten Kolorimetrie einschließlich der lichtelektrischen Fluoreszenz- und Trübungsmessung sowie der spektralphotometrischen Messungen im Ultrarot; der vierte Hauptteil von gleichem Umfange wie der zweite enthält die spektrographischen photometrischen Meßverfahren und -geräte (Lichtquellen, Meßgefäße, Lichtschwächungs-Vorrichtungen, die Spektrographen selbst, die Auswerteverfahren bis zu den Schwärzungsphotometern), alles erläutert durch Tabellen, Diagramme und experimentelle Winke, die auf die persönliche Erfahrung des Verfassers hinweisen. Im Schlußkapitel: Die Auswahl der Methode nach dem Zweck der Untersuchung

wird an den Anwendungs-Beispielen gezeigt, daß das mannigfaltige, in dem Kortümschen Buche behandelte Arbeitsgebiet kein Reservat der stillen akademischen Betätigung, sondern ein Arbeitsfeld voller lebensnaher Aufgaben ist. F. Löwe.

Kolorimetrische Analyse mit besonderer Berücksichtigung der lichtelektrischen Kolorimetrie. Von Dr. Bruno Lange. Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. Fritz Eisenlohr. 8°. XX, 446 Seiten, mit 76 Abbildungen. (Berlin 1941, Verlag Chemie.) Preis brosch. RM 14.—.

Unter den zahlreichen Anwendungen des Sperrschicht-Photoelementes ist das lichtelektrische Kolorimeter für den Chemiker von besonderer Bedeutung. Im Gegensatz zum visuellen Kolorimeter gestattet es nicht nur im sichtbaren, sondern auch im ultravioletten und kurzwelligen ultraroten Spektrum zu messen. Außerdem kann man es in Verbindung mit Registriervorrichtungen verwenden. Wegen seiner Vielseitigkeit und bequemen Handhabung hat das lichtelektrische Kolorimeter in den letzten Jahren in wissenschaftlichen und technischen Laboratorien viele neue Anwendungen gefunden. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß der Verfasser des obigen Buches als erfahrener Konstrukteur auf dem Gebiete des photoelektrischen Kolorimeters eine Anleitung für seine Verwendung bei der Analyse zusammengestellt hat.

Im 1. Kapitel wird zunächst eine Übersicht der kolorimetrischen Methodik sowie der verschiedenen Arten von Kolorimetern, unter besonderer Berücksichtigung der lichtelektrischen, gegeben. In den folgenden Kapiteln werden die Anwendungen behandelt, und zwar die anorganischen und organischen Farbreaktionen, Anwendungen in der physikalischen Chemie (Reaktionskinetik, Wasserstoffionenkonzentration), in Medizin, Biologie und Nahrungsmittelchemie. Die Besprechung der Anwendungen umfaßt allein 372 Seiten; daß sie trotz ihres Umfanges nicht alles bringen kann, ist bei der Fülle des Stoffes nicht zu verwundern. So konnte der Verfasser im Kapitel der physikalisch-chemischen Anwendungen nur einige wenige Beispiele behandeln. Dagegen findet man unter den direkten analytischen Bestimmungen wohl auf allen Gebieten der kolorimetrischen Analyse zahlreiche Beispiele, welche die Vielseitigkeit der Methode recht vor Augen führen.

Die Darstellung ist übersichtlich und genügend ausführlich. Man kann das Buch bestens empfehlen. Suhrmann (Breslau).

Ausführung quantitativer Analysen. Von Heinrich Biltz und Wilhelm Biltz-Hannover-Göttingen und Breslau. 4. Auflage. XIX, und 434 Seiten. (Leipzig 1942, Verlag von S. Hirzel.) Preis geb. RM 19.—.

Ein solch ausgereiftes, in den Industrie- und Handelslaboratorien unentbehrlich gewordenes und an allen Unterrichtsstätten heute unbestritten führendes Werk über die „Quantitative Analyse" bedarf beim Erscheinen seiner 4. Auflage längst keiner Empfehlung mehr. Hier genügt es, die Neuerungen gegenüber der vorangegangenen Ausgabe zu nennen: Einzelnes im Kapitel Maßanalyse, ein Sonderabschnitt zur Kolorimetrie, spezielle Notizen zur Metallanalyse und, im Rahmen der Silikatanalyse, die direkte Aluminiumbestimmung nach dem Äther—HCl-Verfahren von W. Fischer und W. Seidel, von dem sich die Verff. noch weitere Auswirkungen auf die analytische Praxis versprechen. Im übrigen hat die Neuauflage mancherlei Nutzen aus den analytischen Abschnitten der 8. Auflage des Gmelin-Handbuches und aus dem unlängst erschienenen Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium gezogen.

Im Vorwort bekunden die Verff., daß zur Vervollkommung ihres Werkes neben Dozenten und Studierenden an deutschen Hochschulen auch Fachleute aus der Technik beigetragen haben. Heinrich Menzel (Dresden).

Anorganische Chemie. Von Prof. Dr. Wilhelm Klemm. 4., verbesserte Auflage. Kl.-8°. (Göschen-Sammlung, Band 37.) 184 Seiten, mit 18 Abbildungen. (Berlin 1942, Verlag Walter de Gruyter.) Preis geb. RM 1.62.

Mit geringfügigen Änderungen und Ergänzungen in 4. Auflage erschienen, wird das ausgezeichnete Büchlein weiterhin seine Sendung erfüllen, manchem Außenstehenden den Zutritt zur Chemie anbahnen und wohl auch manchen feldgrauen Chemiestudierenden als eiserne Ration seines Fachwissens im Tornister begleiten. Heinrich Menzel (Dresden).

Stöchiometrische Aufgabensammlung. Von Prof. Dr. Wilhelm Bahrdt. Mit den Ergebnissen. 4., verbesserte Auflage. (Sammlung Göschen, Bd. 452.) 112 Seiten. (Berlin 1941, Walter de Gruyter.) Preis geb. RM 1.62.

Die bekannte Aufgabensammlung liegt nun in der 4. Auflage vor, und wird wie die früheren Auflagen allen denen, die in die Grundbegriffe der Stöchiometrie und der Molekular- und Atomgewichtsbestimmung eindringen wollen eine reiche Auswahl von Aufgaben bieten, an denen das so notwendige, praktische Einexerzieren durchgeführt werden kann. Sein hoher Wert für diesen Zweck ist über jeden Zweifel erhaben.

Da gerade in solchen für den Anfänger bestimmten Büchern eine saubere Begriffsbildung und Begriffsverwendung besonders wichtig ist, möchte der Referent die Anregung geben, in einer Neuauflage die Seiten 58, 60 und 101 daraufhin durchzusehen, daß grundsätzlich unter dem Wort „Druck" eine Kraft pro Flächeneinheit und nicht, wie es dort einige Male leider geschehen ist, eine Kraft verstanden wird. Auch hinsichtlich der Temperatur befindet sich auf Seite 58, Nr. 10, ein Widerspruch in der Formulierung.

Das Büchlein, das sich ja bereits in seinen früheren Auflagen sehr gut eingeführt hat, kann weiterhin bestens empfohlen werden. Es ist in seiner vorzüglichen Ausstattung und großen Reichhaltigkeit sehr preiswert. G. Schmid.

Röntgenstrahl-Interferenzen. Von M. v. Laue. (Physik und Chemie in Einzeldarstellungen, Band VI.) VIII, 367 Seiten, mit 120 Abbildungen. (Leipzig 1941, Akad. Verlagsgesellschaft Becker & Erler Komm.-Ges.) Preis brosch. RM 30.—, geb. RM 32.—.

Es gibt eine ganze Anzahl von Monographien und auch von Handbuchartikeln, die die Interferenz von Röntgenstrahlen zum Gegenstand haben. Wenn dennoch das Lauesche Buch nicht als Vermehrung des Vorhandenen, sondern als Ausfüllung einer Lücke empfunden wird, so liegt das an dem Gegenstand des Buches ebenso wie an der Art und Weise, wie der Stoff vom Verfasser behandelt wird. Auf theoretischem Gebiet nämlich ist in den letzten Jahren eine fruchtbare Entwicklung zu verzeichnen, die in den bekannten Monographien, die ja großen Wert auf

Allgemeinverständlichkeit und die praktische Anwendung legen müssen, naturgemäß nur oberflächlich und auch in den Handbuchartikeln nur summarisch oder mehr referierend behandelt wurde.

Im Gegensatz dazu stellt sich das Lauesche Buch die Aufgabe, eine einheitliche Theorie aus den vorgegebenen Grundlagen, nämlich der Kristallographie und der Wellenmechanik abzuleiten. Die Lösung dieser Aufgabe, zu der allerdings M. v. Laue wie kein zweiter berufen ist, ist ihm ausgezeichnet gelungen. Insbesondere ist die klare Aufzeigung der jeweils gemachten Voraussetzungen, der Vernachlässigungen und Näherungen hervorzuheben. Diese kritische Art der Behandlung des Gegenstandes macht das Buch so sehr wertvoll. Dabei ist die Darstellung ausgezeichnet durch Klarheit der Disposition, Prägnanz des Ausdruckes und Eleganz der mathematischen Behandlung.

Zur Charakterisierung des behandelten Stoffes mögen folgende Angaben über den Inhalt dienen: Nach einem einleitenden Kapitel über die Natur der Röntgenstrahlen und Quantenvorgänge bei ihrer Entstehung, Absorption und Streuung wird die Streuung an einzelnen Atomen, Molekülen und Flüssigkeiten und die kinematische (von M. v. Laue als „geometrische" bezeichnete) Theorie der Interferenzen an Kristallen behandelt. Es folgt ein Kapitel über Gitterstörungen verschiedenster Art (einschließlich Temperatureffekt) und ihr Einfluß auf die Interferenzen, über die dynamische Theorie der Kristall-Interferenzen mit ausführlicher Behandlung des Kossel-Effektes und ein Anhang. Es verdient noch hervorgehoben zu werden, daß experimentelle Dinge zwar nur knapp behandelt, aber keineswegs übergegangen werden. Insbesondere werden die experimentellen Ergebnisse überall benützt, um die Folgerungen der Theorie zu überprüfen.

So ist denn das Buch für Jeden, der sich mit den grundlegenden Fragen der Röntgeninterferenzen befassen und in die Tiefe dringen will, ein unentbehrliches Hilfsmittel. Dem Verfasser, der so seine große Sachkenntnis in den Dienst der Allgemeinheit gestellt hat, gebührt Dank für die große Mühe, die er aufgewendet hat, um das von ihm aufgeschlossene Gebiet in so vollkommener Weise darzustellen.

R. Brill.

Sterne und Sternsysteme. Von Dr. Wilh. Becker. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, herausgegeben von Dr. R. E. Liesegang, Band 55.) 8°. XII, 392 Seiten, mit 94 Abbildungen. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 28.—, geb. RM 30.—.

Die Astrophysik hat in den letzten Jahrzehnten Fortschritte erreicht, die den größten jemals in der Geschichte dieser Wissenschaft erzielten Leistungen an die Seite gestellt werden müssen. Die physikalische Erforschung der Einzelsterne hat zahlreiche neue Erkenntnisse gebracht, von besonderer Bedeutung ist aber die grundlegende Erweiterung unseres Horizontes durch die Erforschung des Aufbaus und der Dynamik unseres eigenen Sternsystems, das nunmehr mit Sicherheit als identisch mit dem Milchstraßensystem erkannt wurde, und die Erforschung der Welt der fernen Sternsysteme, der außergalaktischen Nebel. Ferner hat sich gezeigt, daß der Weltraum keineswegs nur mit Sternen erfüllt ist, sondern daß etwa ebensoviel oder noch mehr Materie in atomarer, staubförmiger oder noch gröberer Form vorkommt. Es ist klar, daß diese Fortschritte von hohem Interesse für alle Zweige der Naturwissenschaft sind; es bedarf daher keiner besonderen Begründung, wenn in den „Wissenschaftlichen Forschungsberichten" eine Darstellung dieser Fortschritte erscheint.

Das vorliegende Werk, das den ersten (Beobachtungs-)Teil einer geplanten Gesamtdarstellung der Astrophysik bildet, ist in folgender Weise gegliedert.

A. Das Milchstraßensystem:
1. Eigenschaften und Zustandsgrößen der Fixsterne.
2. Die Fixsterne mit veränderlichen Zustandsgrößen.
3. Die Doppelsterne.
4. Die Sternhaufen.
5. Die Materie im interstellaren Raum.
6. Die Bewegungen und Entfernungen der Fixsterne.
7. Der räumliche Aufbau des Milchstraßensystems.
8. Die Kinematik und Dynamik des Milchstraßensystems.

B. Die außergalaktischen Nebel:
9. Außergalaktische Nebel als Sternsysteme.
10. Die verschiedenen Typen außergalaktischer Nebel und ihre integralen Eigenschaften.
11. Die Methoden der Entfernungsbestimmung.
12. Die Radialgeschwindigkeiten und ihr Zusammenhang mit den Entfernungen.
13. Die scheinbare und die räumliche Verteilung der außergalaktischen Nebel.

Die ausgezeichnete Darstellung eines Verfassers, der selber wesentliche Beiträge zu den Forschungsergebnissen der letzten Jahre geliefert hat, führt überall bis an den neuesten Stand der eingangs skizzierten Forschungen heran. Sie geht weit genug auf die Einzelheiten ein, um einen richtigen Begriff zu geben von der Vielfalt der Einzelprobleme und der Schwierigkeiten, die dem Astrophysiker entgegentreten; andererseits sind die grundlegenden Gesichtspunkte und Ergebnisse so klar herausgearbeitet, daß der Leser ohne Mühe einen guten Überblick über das Erreichte und auch über die noch offenen Probleme erhält. Das Werk, das übrigens auch einen deutlichen Eindruck gibt von dem engen Zusammenhang zwischen der Astrophysik und den übrigen naturwissenschaftlichen Disziplinen, wird daher allen auf Nachbargebieten tätigen Forschern (und nicht nur diesen) von größtem Nutzen sein.

L. Biermann (Babelsberg).

Kunstharze. Chemismus, Wesen und Eigenschaften. Von Prof. Dr.-Ing. Hans Wagner. 8°. 186 Seiten, mit 16 Abbildungen und 4 Farbentafeln. (München—Berlin 1942, I. F. Lehmanns Verlag.) Preis brosch. RM 9.—, geb. RM 10.20.

Der Titel „Kunstharze. Chemismus, Wesen und Eigenschaften" verspricht recht viel; jedoch macht der Verfasser in seinem Vorwort bereits gewisse Einschränkungen seines Themas bekannt. Seine Ausführungen sollen sich nämlich vornehmlich auf die Verwendung der Kunstharze als Lacke beziehen. Man kann darüber streiten, ob eine derartige Darstellung der Materie mit spezifischer, anwendungstechnischer Blickrichtung gerechtfertigt bzw. zweckmäßig ist. Das Buch will auch einem nicht chemisch Vorgebildeten etwas bieten und für ihn verständlich geschrieben sein. Der Referent möchte allerdings bezweifeln, ob der Verfasser z. B. mit seinen Schilderungen über die chemische Konstitution der einzelnen Harze

dieses Ziel erreicht; und es ist nicht leicht, allgemeinverständliche Darstellungen einer so überaus komplizierten Materie wie die der Kunstharze (überhaupt der Harzchemie) zu geben. Unter diesem Gesichtspunkt gesehen erscheinen die Abhandlungen des Verfassers häufig etwas unklar.

Das Buch enthält fünf große Abschnitte, von denen der erste, betitelt „Wesen und Chemismus der Kunstharze", sich mit dem Zustandekommen des Harzzustandes und den Erkenntnissen, welche die Erforschung der hochmolekularen Verbindungen uns gebracht haben, beschäftigt. Dieses Kapitel allgemeineren Inhalts hat also einen mehr einleitenden Charakter. Referent hat den Eindruck gewonnen, daß gerade diesem Kapitel eine straffe und klare Linienführung etwas abgeht. Auch sind die Begriffe nicht immer eindeutig. Zum Beispiel werden auf Seite 30 die Eiweißstoffe zu den Isopolymerisaten gezählt, was ohne Zweifel nicht gerechtfertigt ist. Die Eiweißstoffe sind Kondensationsverbindungen und daher höchstens als Kondensationspolymere anzusehen, wie überhaupt eine grundsätzliche Unterteilung in Additionspolymerisate, Polykondensate und Kondensationspolymere angebracht gewesen wäre.

Den größten Raum nimmt das zweite Kapitel mit den Abhandlungen der Polykondensationsverbindungen ein. Hier sind es wieder die Phenol-Formaldehyd-Harze und Alkydharze, denen sich der Verfasser am ausführlichsten widmet. Es wäre zu wünschen gewesen, wenn der Verfasser bei der Beschreibung der Chemie der Phenol-Formaldehyd-Harze etwas mehr auf die neueren Arbeiten von v. Euler und Mitarbeitern, Hultzsch sowie Zinke und Mitarbeitern eingegangen wäre, Untersuchungen, die gerade sehr viel Licht in den Mechanismus der Bildung dieser Harze und insonderheit in die Entstehung der Resole gebracht haben. Im dritten Kapitel werden die Polymerisate behandelt, womit die Ausführungen über die hauptsächlichen synthetischen Kunstharze beendet sind. Das vierte Kapitel beschäftigt sich mit abgewandelten Naturprodukten, also mit halbsynthetischen Kunstharzen. Daher erscheint die Erwähnung der vollsynthetischen Kautschuke, wie z. B. Buna, hier nicht am Platze. In einem Anhang werden anderweitige Kunstharze besprochen. Man wundert sich, daß hier die so überaus bedeutenden Polyamide auf kaum einer Seite erwähnt werden.

Es muß sehr begrüßt werden, daß der Verfasser sich bemüht, in einleitenden Bemerkungen zu den einzelnen Kapiteln jeweils die rein chemischen Tatsachen zusammenzustellen, die für das Verständnis des molekularen Aufbaus der Harze und der Reaktionen, die zu ihnen führen, erforderlich sind. Jedoch ist zuweilen eine deutliche Kluft vorhanden zwischen diesen schönen, leider aber zuweilen recht kurzen Ausführungen und den weiteren Schilderungen, die man nicht mit der gleichen Spannung lesen kann, weil sie durchweg einer Aufzählung von Patenten, Eigenschaften von Harzen und sonstigen Tatsachen gleichkommen, ohne daß dabei immer genügend Gewicht darauf gelegt wird, den Inhalt der Patente in die einleitenden Betrachtungen über die Konstitution der Harze und ihre Bildungsweise einzugliedern und folgerichtig damit zu verbinden.

Eine etwas präzisere Ausdrucksweise wäre häufig am Platze: Es gibt keine Bildung von „Ätherbrücken" (vgl. S. 55). Richtig ist „Sauerstoffbrücke". Die dort angeführten Verbindungen sind Dibenzyläther. Auf Seite 44 steht geschrieben: „Schließt sich der Ring nicht, so wird er nach Houwink knäuelartig aufgewickelt. Damit geht die Fähigkeit zur Weiterkondensation verloren." Solch ein Satz entbehrt nach Ansicht des Referenten jeglicher Begründung; und die Ausführungen Houwinks dürften anders zu verstehen sein. Worte wie „Wasserglasgegenwart", „CH_3-Substitution", „Kristallsubstanzen", „Härtewirkung" sowie Ausdrücke wie z. B. „auf resolähnlichem Wege" sollte man nicht gebrauchen, sondern sich stets exakt ausdrücken, wie es ja auch anderweitig im chemischen Schrifttum zu finden ist. Die Wiedergabe der Formeln und Reaktionsmechanismen könnte besser und übersichtlicher sein. Eine Formel auf Seite 160 enthält einen Druckfehler.

W. Scheele (Celle).

Verfahren und Geräte zur Bestimmung der Staub- und Kernbeimengungen der Luft. Von Prof. Dr. Walter Grundmann. (Glasinstrumentenkunde, 5. Bd.) 8°. 80 Seiten mit 40 Abbildungen. (Weimar 1942, Verlag „Glas und Apparat" R. Wagner Sohn.) Preis brosch. RM 3.50.

Grundmann weist überzeugend nach, daß sich ein Universalinstrument zur Staubmessung nicht schaffen läßt. Die Anforderungen der Hygiene, Klimatologie, Meteorologie und Technik sind zu verschieden. Außerdem unterscheidet man die Messung des aus einem bestimmten Luftvolumen sich absetzenden (Sicker-) Staubes und der in einem Luftvolum enthaltenen Staubmenge, dabei vielleicht gesondert nach Korngröße, Kornform, chemischer Zusammensetzung usw. Die hierzu dienenden Verfahren und Geräte werden in 15 Abschnitten geschildert. Im Abschnitt über die Auswertung der Staubbilder, welche mit den Apparaten von Owens und Migos oder dem Konimeter gewonnen wurden, wird besonders die Bestimmung des Quarzstaubes mit der Tetralin-Probe durch Abbildungen veranschaulicht. — Im zweiten Teil wird der Zähler von Aitken und die beiden von Scholz zur Bestimmung der Kondensationskerne beschrieben. Da die Meteorologen noch Vervollkommnungen wünschen, wird das Buch von Grundmann auch von den Apparatebauern zur Aufklärung über die Grundlagen herangezogen werden.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Der Staub in der Industrie der Steine und Erden. Seine Gefahren und deren Bekämpfung. Von Georg Haß und Heinz Buckup. Mit einem Geleitwort von Dr. Brandt-Dresden. (Schriften des Fachamtes „Steine und Erden", Band 6.) 8°. 125 Seiten. (Berlin 1942, Verlag der Deutschen Arbeitsfront.) Preis brosch. RM 3.90.

Es ist nicht nur ein guter Überblick für den Fernerstehenden über die in Betracht kommenden Staubarten, ihre Wirkung auf die Lunge und die Mittel zur Verhütung der Staublunge, sondern auch wertvoll für Kenner wegen der Einstellung zu Einzelfragen. Die Verhältnisse beim Flußspatverarbeiter sind dennoch nicht ganz geklärt. Dazu gehört auch der Absatz über die Disposition zur Staublunge, wobei der Bau der Nase eine geringere Rolle spielen soll, als zeitweise angenommen wurde. Masken und andere Abwehrmittel sind nach dem letzten Stand der Technik mit Abbildungen dargestellt. Die aus dem Hygienemuseum in Dresden übernommenen schematischen Abbildungen der verstaubten Lunge machen auch dem Nichtmediziner Einzelheiten wie die Phagozytose und ihre Wirkungen klar.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 100 und 101*)
(1942)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**100** oder **101**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abderhalden, E., Physiologisches Praktikum. B. **101**, 111
Abernathy, H. H., Wasserlösliche und unlösliche Beschleuniger für Latex. R. **101**, 232
Ahlgren, G. A., s. J. A. Hedvall
Albers, D., Spezifität der d-Peptidasen in Seren. R. **101**, 325
Antonoff, G., M. Hecht und M. Chanin, Gleichgewichte in Phenol—Wasser-Systemen. R. **101**, 221
Applebaum, S. B., Kalte Wasserenthärtung nach dem Kalk-Soda-Verfahren. Versuche mit Spaulding-Abscheidern. R. **101**, 236
Ardenne, M. v., Anwendung des Objektträgervibrators zur Herstellung von Emulsionen. R. **100**, 170
— Abbildungstreue von nahe der Auflösungsgrenze liegenden Objektstrukturen bei Licht- und bei Elektronenmikroskop. O. **100**, 206
Astrup, T., und S. Darling, Prothrombin und Thrombin. R. **101**, 227
Auerbach, R., Feinste Zerteilungen und technische Anwendungen. R. **100**, 175
— Kavitation als Verfahrenstechnik. R. **100**, 306
Aurell, G., Neues Einschlußmittel für sehr dicke mikroskopische Schnitte. Brechzahlen fixierter Organe einiger Wirbeltiere. R. **101**, 104
Auten, R. W., Aminoharzlacke. R. **100**, 443

Bablik, H., und R. Scheu, Haftfestigkeit von Zinküberzügen. R. **100**, 171
Bachmann, D., Einfluß der Feinstmahlung auf die Lösungs- bzw. Benetzungswärme von Zucker und Zellulose; von J. Gundermann. N. **101**, 112
Bahrdt, W., Stöchiometrische Aufgabensammlung. B. **101**, 330
Balarew, D., Disperser Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. O. **101**, 47, 167
— und N. Kolarow, Disperser Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. O. **101**, 277
Bamann, E., und O. Schimke, Peptidasen: d-Peptid-Spaltung durch Enzympräparate aus wachsenden Keimpflanzen; „d-Peptidase" im menschlichen Organismus; Beitrag zur „Köglschen Geschwulsttheorie" und „stereochemischen Analyse von Proteinen". R. **101**, 325
Barbulescu, N., und F., Oberflächenspannung und Oberflächenenergie des gesättigten Dampfes. O. **101**, 161
Barczyk, P., s. H. Dold
Bary, G., und J. Schilken, Zusammenhang zwischen chronischen Magen- und Duodenalstörungen und Bleivergiftung. R. **101**, 227
Bassermann-Jordan, v., Geschichte des Filtrierens. R. **101**, 106
Bayerle, H., und R. Rieffert, Trennung des die l- und d, l-Peptidspaltung bewirkenden Enzyms. R. **100**, 440
Beaver, D. J., s. E. W. Booth
Becker, W., Sterne und Sternsysteme. B. **101**, 331
Békésky, v., Eine zerlegbare Küvette zur chromatographischen Adsorption. R. **100**, 437
Benthaus, J., Einfluß hoher komprimierender Drucke auf die Wirkung von Verdauungsfermenten. R. **100**, 441
Bergenhem, B., Erythrozytenaggregation (Geldrollenbildung) und Stoffwechsel der roten Blutkörperchen. R. **101**, 100
Berger, A., s. W. Feitknecht
Bergold, G., s. H. J. Trurnit
Bernhauer, K., Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik. B. **101**, 240
Berkelbach v. d. Sprenkel, H., s. H. Kunst
Beuschlein, W. L., s. A. W. Hawkins
Blas, L., Taschenbuch für Chemiker. B. **101**, 239
Beyersdorfer, P., Einfluß der Wärmevergangenheit auf die Wärmedehnung und der Vorgänge beim Abkühlen und Wiedererwärmen des Glases. R. **100**, 308
Biltz, H., und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen. B. **101**, 330
Bittenbender, W. A., E. F. Degering, P. A. Tetrault, C. F. Feasley und B. H. Gwynn, Bakterizide Eigenschaften von im Handel befindlichen antiseptischen Stoffen. Einfluß des p_H. R. **101**, 328
Blaurock, G., Dauerkulturen von Meningokokken. R. **101**, 102
Blinc, M., Anreicherung des Mazeransenzyms. O. **101**, 126
— Gewinnung des Enzyms von Bacillus macerans und Wirkungsweise. R. **101**, 224
Bloomquist, C. R., und R. S. Shutt, Suspenpensionen feiner Teilchen in organischen Flüssigkeiten. R. **101**, 99
Bodenstein, M., Katalyse, allgemeines, und Gaskatalyse. B. **101**, 110
Boettcher, A., Herstellung temperaturbeständiger Trägerfolien für die Bestimmung von Gitterkonstanten metallischer Mehrstoffsysteme mittels Elektroneninterferenzen. O. **100**, 228

*) **Ein Generalregister für die Bände 51—100 befindet sich in Vorbereitung.**

Bogen, H. J., Quellungseffekt permeierender Anelektrolyte: Ionenwirkung auf die Permeabilität von Gentiana cruciata. R. **100**, 439
Böhnisch, A. W., s. H. Wagner
Bonetti, E., und A. Illényi, Wirkung des Colchicins auf den Bakterienstoffwechsel. R. **101**, 102
Bonnet, O., s. P. Compagnon
Booth, E. W., und D. J. Beaver, Vulkanisierung von Kautschukmischungen. Einfluß von H_2S auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit. R. **101**, 232
Borchers, E., s. J. S. Cammerer
Born, H. J., s. G. Schramm
Bortels, H., Beziehungen zwischen epidemiologischem und meteorologischem Geschehen, besonders die Inhibinwirkung. R. **101**, 102
Bradley, Th. F., und W. B. Johnston, Trocknende Öle und Harze: Auf die ungesättigte C=C-Bindung bezügliche Reaktionen während der thermischen Behandlung einiger Ester ungesättigter C_{18}-Fettsäuren. R. **101**, 234
— und H. F. Pfann, Trocknende Öle und Harze. Konstitution des Gels aus trocknendem Öl. R. **101**, 234
— und D. Richardson, Trocknende Öle und Harze. UV-Absorption von Estern der Säuren trocknender Öle. R. **101**, 327
— W. F., s. G. L. Clark
Brandenburger, K., Vorwärmen der Preßmassen. R. **101**, 329
Brauner, L., und M., Lichteinfluß auf Wassereintritt und -auscheidung lebender Pflanzenzellen. R. **100**, 307
— und M. Hasman, Beziehungen zwischen Wassereintritt und Oxybiosen in lebenden Pflanzengeweben. R. **100**, 307
Brautlecht, C. A., Fabrikation von Kartoffelstärke in den USA. R. **101**, 328
Breitner, H.-J., Konzentrationsfunktionen bei der Zerschäumung partiell zerschäumbarer Lösungen. O. **100**, 335; **101**, 31
Brenschede, W., Elastizität und Viskosität kautschukartiger Körper. O. **101**, 64
Brieghel-Müller, A., Technik der Keimbildung und Kristallisation in Saccharoselösungen. O. **101**, 174
Briner, E., und B. Sguaitamatti, Wiedergewinnung nitroser Gase durch Adsorption. R. **101**, 236
Brock, N., Bedeutung der Ringerlösung. R. **101**, 226
Broese, S., s. H. Erbring
Broser, W., und H.-E. Krüger, Viskosität von Mischungen linearer hochpolymerer Substanzen. O. **100**, 327
Brother, G. H., und L. L. Mc Kinney, Eiweißhaltige plastische Stoffe aus Sojabohnenprodukten. Einfluß von Phenolharzen. R. **101**, 237
Brüche, E., Auflösungsgrenze des Emissions-Elektronenmikroskops. O. **100**, 192
Bubnoff, S. v., Ein Modell der Erdgeschichte. R. **101**, 223
Buchthal, F., Feinstruktur und Funktion der quergestreiften Muskelfaser. R. **100**, 307
— und G. G. Knappeis, Beugungsspektra und Feinstruktur der quergestreiften Muskelfaser. R. **100**, 307
Buckup, H., s. G. Haß
Burmeister, H., Oberflächenschutz und Veredlung durch organische Werkstoffe. R. **101**, 106
Butenandt, A., und H. Dannenberg, Einwirkung von Colibakterien auf Dehydronorcholen. R. **101**, 103
Buxton, L. O., s. E. J. Simons
Buzágh, A. v., Bedingungen der Entstehung künstlicher Kollagenfasern. O. **101**, 149

Caldwell, H. B., s. G. E. Seavoy
Cammerer, J. S., und E. Borchers, Beurteilung von Kälteschutzstoffen aus ihrer Struktur. R. **100**, 173
Carlinfanti, E., s. A. Zironi
Carlsohn, H., und E. Eicke, Anwendung der Adsorptionstechnik bei der Untersuchung von Teeren und Bitumen. R. **100**, 173
Carmody, W., und H. E. Kelly, Nebenprodukte der Steinkohle. Pseudo-Polymere und synthetische aromatische Öle. R. **101**, 327
— W. H., H. E. Kelly und W. Sheehan, Nebenprodukte der Kohle. Hydrierung von Indol-Kumaron-Harzen und Eigenschaften. R. **101**, 234
Caspersson, T., H. Landström-Hydén und L. Aquilonius, Zytoplasmanukleotide in Eiweiß produzierenden Drüsenzellen. R. **100**, 438
— und B. Thorell, Endozellulärer Eiweiß- und Nukleinsäure-Stoffwechsel in embryonalem Gewebe. R. **101**, 99
Cicconi, M., Besondere Kälteempfindlichkeit von Prodigiosus- und Pyocyaneuskulturen auf Schrägagar. R. **101**, 102
Clark, G. L. W. F. Bradley und V. J. Azbe, Probleme beim Kalkbrennen, Anregung durch Röntgendiagramme. R. **101**, 231
Clay, R. T., Kautschukverwendung im Flugzeugbau. R. **100**, 309
Coates, C. W., s. D. Nachmansohn
Cole, W. H., Durchströmungsflüssigkeit für das Hummerherz und Wirkung ihrer Ionen auf das Herz. R. **101**, 226
Comings, E. W., Eindicken von Schleimen aus $CaCO_3$. R. **101**, 328
Compagnon, P., und O. Bonnet, Kautschuk-Anhydride: Herstellung und Vulkanisation. R. **101**, 233
Conway, E. J., Physiologische Herkunft des Kaliums. R. **101**, 326
Cortney, W. J. Mc, und J. V. Hendrick, Kältewiderstand künstlichen Kautschuks. R. **100**, 443
Coutrez, R., s. J. Kinet
Craig, A. E., s. C. W. Sweitzer

Dangeard, P., Reversible Strukturveränderungen der Kerne und des Zytoplasmas in Lufthaaren der Gurke. R. **101**, 100
Danielli, J. F., Zellpermeabilität und Diffusion durch die Öl—Wasser-Oberfläche. R. **101**, 226
Dannenberg, H., s. A. Butenandt
Darling, S., s. T. Astrup
Daynes, H. A., Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften des Hartgummis von der Zusammensetzung. R. **100**, 443
— und E. B. Johnson, Maschine zur Messung des abreibbaren Autoreifen-Laufflächenkautschuks. R. **101**, 108
Deck, F. W., s. H. Dold
Degering, E. F., s. W. A. Bittenbender

Dehlinger, U., Gleichgewicht und Keimbildung beim Schmelzen und Erstarren. R. **100**, 306
— und E. Wertz, Biologische Grundfragen in physikalischer Betrachtung. R. **101**, 227
Delmonte, J., Thermoplastische Kunstharze. R. **101**, 108
Déribéré, M., Vergleich von Blättern in reflektiertem Infrarot im Laufe der Entwicklung und des Ablebens. R. **101**, 225
Dermelj, M., s. M. Samec
Dietzel, A., Praktische Bedeutung und Berechnung der Oberflächenspannung von Gläsern, Glasuren und Emails. R. **100**, 173
— Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung und Struktur von Glasschmelzen. O. **100**, 368
Doid, H., und P. Barczyk, Besitzt das menschliche Sperma antibakterielle Schutzstoffe. R. **101**, 101
— und F. W. Deck, Antibakterielle Hemmungsstoffe (Inhibine) im normalen menschlichen Harn. R. **101**, 101
Donald, M. R. Mac, und M. Kunitz, Wirkung von Ca- und anderen Ionen auf die autokatalytische Bildung von Trypsin aus Trypsinogen. R. **101**, 226
Dreher, E., Chemie der Kunststoffe. B. **101**, 109
Drotschmann, C., Heutiger Stand des Luftsauerstoffverfahrens für die Erzeugung elektrischen Stromes. R. **100**, 441
— Herstellung von Trockenbatterien, Fortschritte. R. **101**, 105
Druckrey, H., Zusammenhang von Kohlehydrat- und Kaliumstoffwechsel und Wirkung der Nebennierenrinde auf denselben. R. **101**, 227
Dunken, H., I. Fredenhagen und K. L. Wolf, Gleitreibung und Grenzflächenspannung. O. **101**, 20
Dunn, E. J., M. Kushner und C. H. Baier, Einfluß von Korngröße und Kornform auf die Farbenkonsistenz. R. **101**, 106
Duntze, R., Wissenschaftliche Grundlagen und technische Fortschritte der Verwendung von Kieselgel. R. **101**, 107

Eckstein, E., Süßmost und Verfahren seiner Herstellung. R. **101**, 106
— und E. Vogel, Membranen der Verdauungsrückstände bei Verzehr verschiedener Brotarten. R. **101**, 107
Edelmann, K., s. R. Müller
Eistrup, K., s. N. Nielsen
Ehrenberg, P., Nach vierunddreißig Jahren; zur Frage der Bodengare. O. **100**, 83
Eitel, W., Neuere Ergebnisse der Erforschung der Zemente. R. **100**, 172
Ekwall, P., Konstitution der verdünnten Seifenlösungen: Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit. O. **101**, 135
Elder, L. W., Geschmackswertverringerung im Vergleich zum Ranzigwerden im gerösteten Kaffee. Beim Rösten entstandene Antioxygene. R. **101**, 235
Elöd, E., H. Nowotny und H. Zahn, Struktur und Chemie der Wollfaser. O. **100**, 283
Engel, C., s. H. J. Vonk
Engelhart, G. K., Flotation in ihrer Anwendung auf die moderne Zementherstellung. R. **101**, 104
Erbring, H., und S. Broese, Vibrationsviskosimetrische Messungen an konzentrierten Suspensionen. O. **100**, 332
— s. a. M. Takei
Eucken, A., Grundriß der physikalischen Chemie. B. **101**, 240

Fåhraeus, G., Wirkung von Glukose auf die Zellulosezersetzung einiger Cytophaga-Arten. R. **101**, 102
Falla, L., s. A. Hautot
Fast, J. D., Diffusion von Gasen durch Metalle. R. **100**, 171
Feitknecht, W., Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze. R. **101**, 221
— R. Signer und A. Berger, Sole mit blättchenförmigen Teilchen. Kolloides Nickelhydroxyd. O. **101**, 12
Fiala, S., Bedingung der rugosen Wachstumsform und des Zerfallsphänomens bei Pseud. pyocyanea. R. **101**, 102
Fischer, Chr., und F. H. Müller, Diffusion von Wasser in Isolatoren als Ursache für elektrische Ströme. O. **101**, 43
— F. G., Enzymatischer Abbau und Struktur der Nukleinsäuren. R. **101**, 227
— Kl., s. H. Staudinger
— W., und E. Witte, Dehnbarkeit von Kunststoffolien. R. **101**, 108
Flury, I., und R. Walther, Blausäurevergiftung durch Hautresorption. R. **101**, 227
Foote, E., Verfahren zum Messen des zwischen einer Flüssigkeitsoberfläche und einer Faser gebildeten Kontaktwinkels sowie Beziehung der Ergebnisse zu der Bestimmung der Durchmesser der Papierporen für das Quellvermögen der Fasern. R. **100**, 173
Foulon, H., Kunststoff-Filtertücher. R. **101**, 328
Fraas, F., und O. C. Ralston, Elektrostatische Trennung fester Körper. R. **101**, 236
Fredenhagen, I., s. H. Dunken
Freytag, H., Gas-Gestalten. N. **101**, 112
Frey-Wyssling, A., Bemerkung zur Diskussion über die Elektronenmikroskopie der Zellulosefaser. O. **100**, 304
— Submikroskopische Struktur des Zytoplasmas. R. **101**, 99
— und E. Häusermann, Auskleidung der Mesophyll-Interzellularen. R. **101**, 100
— und E. Weber, Beobachtung von Koagulationserscheinungen in der Strömungsdoppelbrechungstrommel von Signer. O. **101**, 199
Fricke, R., Physikalische Inhomogenität aktiver fester Stoffe. O. **100**, 153
— und H. Müller, Allotrope Umwandlung feinverteilter Metalle auf Trägersubstanz. R. **101**, 230
Friedrich-Freksa, H., s. G. Schramm
Frühauf-Heilmann, E., s. W. Haarmann

Gabriel, G. L., Nitroparaffine. Neue Synthetika für synthetische Zwecke. R. **101**, 235
Geldmacher, G., s. E. Sauer
Gerdien, H. F., Strömungswiderstände poröser keramischer Werkstoffe. R. **100**, 437
Gerhardt, G. W., s. G. H. Young
Gigante, D., Verhalten von Muzin und Azidität des Magensaftes beim Menschen in Beziehung zum Lebensalter. R. **101**, 100
Gilbert, C. B., s. W. E. Gloor

Gloor, W. E., und C. B. Gilbert, Weichmacher für Zelluloseesterkunstharze. R. **100**, 443
Gombay, L., Extrem entwässerte Gelatinefolien und ihre elektrische Leitfähigkeit. O. **100**, 350
— Lichtelektrische Elektronenemission der Gelatine-Farbstoffphosphore. O. **101**, 157
Goreczky, L., und F. Héthelyi, Kolloidosmotischer Druck des Depotserums der Milz. R. **100**, 439
Gould, S. P., s. E. O. Whittier
Grönwall, A., Löslichkeit von Euglobulin in Gegenwart von Pseudoglobulin und Serumalbumin. R. **101**, 323
— Löslichkeit von Laktoglobulin. R. **101**, 323
Groth, W., und P. Harteck, Untersuchung von Adsorberoberflächen mit Xenonisotopen. R. **101**, 221
Grün, F., s. W. Kuhn
Grundmann, W., Verfahren und Geräte zur Bestimmung der Staub- und Kernbeimengungen der Luft. B. **101**, 332
Guggisberg, H., s. H. Nitschmann
Gustavsson, K. H., Bestimmender Einfluß der Organisation der Proteine auf ihr Reaktionsvermögen. R. **101**, 232

Haalck, H., Gesteinsmagnetismus. B. **101**, 238
Haarmann, W., und E. Frühauf-Heilmann, Komplexaffinität von Schwermetallen und Eiweißstoffen: Einfluß des Säuregrades auf die Ausflockung von Eiweißstoffen durch Silbersalz. R. **101**, 322
Haas, H. I. A., Beeinflussung des Histamingehaltes der Haut durch Reizstoffe. R. **101**, 100
Hahn, A., Grundriß der physiologischen Chemie für Studierende. B. **101**, 240
Haller, R., Theoretische Betrachtungen über das Färben von Alizarin auf Wolle. O. **100**, 121
Hamann, A., Verhalten von Zellulosefasern im Elektronenmikroskop. O. **100**, 248
Hampel, J., Verlauf der Frittungsvorgänge in Kupferpulvern. R. **100**, 308
Harteck, P., s. W. Groth
Hasman, M., s. L. Brauner
Hassler, J. W., Adsorption als ein Mittel der Trennung. R. **101**, 98
Haß, G., Aufbau aufgedampfter Metallschichten, untersucht mittels Übermikroskop und Elektroneninterferenzen. O. **100**, 230
— und H. Buckup, Staub in der Industrie der Steine und Erden. B. **101**, 332
Haunt, H. St., Kunstharze im Flugzeugbau. R. **100**, 443
Hauser, E. A., und J. E. Lynn, Trennung und Fraktionierung kolloider Systeme. R. **101**, 99
Häusermann, E., s. A. Frey-Wyssling
Hautot, A., und L. Falla, Der Herrscheleffekt in der Photographie. R. **101**, 231
Hawkins, A. W., und W. L. Beuschlein, Trocknungscharakteristik von Zylindern aus regeneriertem Zellstoff. R. **101**, 233
Hecht, M., s. G. Antonoff
Hedvall, J. A., und G. A. Ahlgren, Aktivierung von Katalysatorsubstanzen durch elektrische Wellen. O. **100**, 137
Heidebroek, E., Schmierzustand in der Grenzreibung. R. **100**, 309
Heisenberg, W., Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft. B. **100**, 444
Hendrick, J. V., s. W. J. Mc Cortney
Henszelmann, A., Atropin und Eisen in der Behandlung des Magengeschwürs. R. **101**, 224
Hermans, P. H., s. a. H. R. Kruyt
Hesse, G., und B. Tschachotin, Adsorptionsanalyse von Gasen und Dämpfen. R. **101**, 222
Héthelyi, F., s. L. Goreczky
Hevesy, G., und N. Nielsen, Kaliumaustausch in Hefezellen. R. **100**, 308
Hirschler, J., Perinukleäre Membranen in den männlichen Geschlechtszellen einiger Lepidopteren-Arten. R. **101**, 228
Hirst, L. L., H. H. Storch, C. H. Fisher und G. C. Sprunk, Hydrierung hochflüchtiger bituminöser Kohlen. Angenäherte Analyse und Charakteristik der Produkte. R. **101**, 235
Hixson, A. W., und J. D. Stetkewicz, Titansulfatlösungen. Messungen von Brechungsindex und Zähigkeit. R. **101**, 99
Hoek, H., Feinfiltration und Entkeimung schwer filtrierbarer Flüssigkeiten. R. **100**, 174
Hoffmann, H., Trockenspinnen von Viskose. R. **100**, 173
Höfler, K., Spezifische Permeabilitätsreihen im Protoplasma. R. **101**, 104
Holzapfel, L., Organische Kieselsäureverbindungen: Verseifung und Polymerisation von Kieselsäureestern in organischen Medien. O. **100**, 380
Holzmüller, W., Dielektrische Verluste hochpolymerer Festkörper. R. **100**, 305
Hoppe, W., Eine aus dem reversibel polymeren Zustand von N—N'-diäthylpseudoisozyaninsalzen entstehende kristallinische Modifikation. O. **101**, 300
Höppler, F., Struktur und Quellungsmechanismus der Stärkekörner. O. **101**, 305
Houwink, R., Makromolekulare Stoffe in Natur und Technik. R. **101**, 109
Hoyer, F., Dachpappe. R. **100**, 173
Husemann, E., und O. H. Weber, Karboxylgehalt von Faser- und Holzzellulosen. R. **101**, 234
— s. a. H. Staudinger
Hüttig, G. F., und H. Theimer, Veränderungen der Eigenschaften von Zinkoxyd und Chrom(III)oxyd im Verlaufe ihrer gegenseitigen Vereinigung. O. **100**, 162

Illényi, A., Antagonistische Wirkung von Paraaminobenzolsulfamid und Xylose auf Grund von Bakterienstoffwechselexperimenten. R. **100**, 440
— Wirkung von Paraaminobenzolsulfamid auf den Bakterienstoffwechsel. R. **100**, 440
— s. a. E. Bonetti
Iloff, A., s. G. Wick
Ipatieff, V. N., und R. E. Schaad, Destruktive Hydrierung hochmolekularer Polymere. Polymere von Isobutylen und Butadien und natürlicher Kautschuk. R. **101**, 105
Israël, H., Sprunghafte Änderungen des luftelektrischen Feldes und atmosphörische Entladungen. R. **101**, 222
— und M. Krestan, Methodik der luftelektrischen Messung: Zählung der Kondensationskerne. R. **101**, 230

Jahn, W., Spanabhebende Bearbeitung von Kunststoffen. R. **101**, 329
Jebsen, M. H., Ein Fall totaler Zerstörung von Wannenbodensteinen durch geringe Verunreinigung. R. **101**, 231
Jenckel, E., Einfriertemperatur hochmolekularer Gläser und ihr chemischer Aufbau. O. **100**, 163
Jensen, Chr., Schwankungen der atmosphärischen Lichtdurchlässigkeit. R. **100**, 306
Jerchel, D., s. O. Westphal
Johnson, E. B., s. H. A. Daynes
— J. B., Kunstharze im Flugzeugbau. R. **100**, 443
Johnston, W. B., s. Th. F. Bradley
Johnstone, H. F., I. H. Spoor und W. H. Goss, Eigenschaften der Mischungen von Sojabohnenöl mit Lösungsmitteln. R. **101**, 235
Jordan, P., Physik und Geheimnis des organischen Lebens. B. **100**, 176
Jung, Ch., Semipermeabilität. R. **101**, 221
— H., Bestimmung des Quarzes in kleinkörnigen Mineralgemengen. R. **101**, 223
Justi, H. M., Massenherstellung von Kunstharzzähnen. R. **101**, 237

Kaeß, G., Prüfung und Verpackungen für Gefrierdauerwaren. R. **101**, 233
Kammermeyer, K., s. H. T. Ward
Kaufmann, H. P., Reinheitsprüfung von Fettsäuren und Untersuchung von Oleinen. Adsorptionstrennung auf dem Fettgebiet. R. **100**, 170
Kausche, G. A., s. E. Pfankuch
Kelly, H. E., s. W. H. Carmody
Kemény, E., Uran- und Radiumgehalt von Steinsalz und Sylvin. R. **101**, 324
Kety, S. S., und I. V. Letonoff, Behandlung von Bleivergiftung mit Natriumzitrat. R. **101**, 226
Kicksch, L., s. R. Prigge
Kinet, J., und R. Coutrez, Gelatine. R. **101**, 233
Kinney, L. L. Mc, s. G. H. Brother
Klant, H., Konstruktive Entwicklung von Ventilen aus Polyvinylchlorid. R. **101**, 329
Klemm, W., Anorganische Chemie. B. **101**, 330
Kline, G. M., R. C. Rinker und H. F. Meindl, Verhalten von Kunstharzen gegenüber Chemikalien. R. **101**, 237
Klingelhöffer, H., s. R. Vieweg
Knappeis, G. G., s. F. Buchthal
Knöll, H., Anwendung der Liesegangschen Achattheorien. O. **101**, 296
Knorr, M., Gewinnung, Wirkung und Herkunft der keimschädigenden Stoffe („Bakterionoxine") im Mundspeichel. R. **101**, 101
Kobe, K. A., und A. Vittone, Hydrierung von p-Cymol in der flüssigen Phase. R. **101**, 98
Köhler, H., Experimentelle Untersuchung über Meerwasserkerne. R. **101**, 230
Kohlhaas, R., Veränderungen des Feinbaus der Oberfläche durch den Verschleißvorgang. R. **100**, 172
Kolarow, N., s. D. Balarew
Kortüm, G., Kolorimetrie und Spektralphotometrie. B. **101**, 329
Kosten, C. W., und C. Zwikker, Messung der Schallabsorption wandbedeckender poröser Kautschukschichten und Gummibeläge. R. **100** 444
— — Erweiterte Theorie der Schallabsorption durch komprimierbare Wandbeläge. R. **100**, 444
Kramer, J., Neue Fundamente der Zellen- und Gewebeforschung. R. **101**, 228
Krebs, A., Demonstrationsversuch zur Emanationsdiffusion. R. **101**, 222
— Künstlich ionisierte Luft als biologisch-medizinischer Faktor. R. **101**, 230
Krestan, M., s. H. Israël
Krüger, H.-E., s. W. Broser
Kruyt, H. R., D. Vermaas und P. H. Hermans, Deformation und Orientierung isotroper Nitrozellulosefäden: Doppelbrechung gequollener und imbibierter Fäden. O. **100**, 111
— s. a. S. A. Troelstra
Kuhn, A., Fluoreszenz fester Stoffe im kompakten und dispergierten Zustand. O. **100**, 126
— R., und I. Löw, Das optische Drehungsvermögen des Crocins in echter und kolloider Lösung. O. **100**, 136
— W., und F. Grün, Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe. O. **101**, 248
Kullgren, C., Nitrozellulose. R. **100**, 175
Kunitz, M., s. M. R. Mc Donald
Kunst, H., und H. Berkelbach v. d. Sprenkel, Konduktometrische Titrationen verdünnter Lösungen. R. **101**, 323
— — — Potentiometrische Mikro-Titrationen in ungepufferten Lösungen. R. **101**, 323
Küntzel, A., Gerbung mit organischen Gerbstoffen. O. **100**, 274
— und O. Laastad, Chromgerbung unter Verwendung von Verbindungen des zweiwertigen Chroms. R. **100**, 309
Kushner, M., s. E. J. Dunn
Küster, E., Ergebnisse und Aufgaben der Zellmorphologie. B. **101**, 240

Laastad, O., s. A. Küntzel
Ladisch, R., Trocknung quellender Substanzen im Zerstäubungs-Trocknungsverfahren. R. **101**, 107
Laguarta, E. G., Eine Strömungsmethode zur Bestimmung von Teilchenzahlen. O. **101**, 165
Lajos, S., Wirkungsmechanismus der Sulfanilamid-Derivate (Sulfapyridin). R. **100**, 440
Landström-Hydén, H., s. T. Caspersson
Lange, B., Kolorimetrische Analyse, besonders lichtelektrische Kolorimetrie. B. **101**, 330
Langenbeck, W., Aktivimmunisierung gegen Maul- und Klauenseuche als kolloidchemischer Vorgang. O. **101**, 313
Lanz, I., Protoplasma und Vakuolen der Chlorophorazelle. R. **101**, 104
— Systrophe des Protoplasmas. R. **101**, 229
Laue, M. v., Röntgenstrahl-Interferenzen. R. **101**, 330
Leape, C. B., s. R. F. Nickerson
Lecat, M., Azeotropie. Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen. Bibliographie. B. **101**, 239
Lehotzky, P. v., Altern. R. **101**, 100
Lepeschkin, W. W., Chemische Vorgänge bei der Verkleisterung der Stärke. O. **101**, 196
— Longitudinale Streuung ultraroter Strahlen, Tyndalleffekt und Molekulargewicht der Eiweißkörper. R. **101**, 225
— Veränderung des Molekulargewichts der Vitaide unter Einfluß des Wassergehalts des Protoplasmas und dem des Lichts. R. **101**, 229
Lépine, P., Ultrazentrifugenmodell ohne Beobachtungssystem. Anwendung auf die Bestimmung der Größe einiger biologischer Arten. R. **101**, 222

Lepson, R., Chemie der Reduktion von SO_2. R. **101**, 98
Letonoff, T. V., s. S. S. Kety
Liempt, J. A. M. van, Einfache Methode zur Bestimmung der Diffusionskonstante von Metallen. R. **100**, 172
Liesegang, R. E., Gas-Gestalten. O. **100**, 65
— Eine Wärmewirkung auf die Gelatine. O. **101**, 272
Lightbown, I. E., s. W. J. Sparks
Lin, Ch. Y., s. N. W. Taylor
Linck, G., Gesteine des mittleren Zechsteins in Thüringen (Hauptdolomit und grauer Salzton). R. **101**, 223
Lindahl, P. E. CN-resistente Atmung des Seeigeleis. R. **101**, 224
Linderstrøm-Lang, K., Den enzymatischen Abbau der Proteine begleitende Kontraktion. R. **101**, 224
Lottermoser, A., Mein Werdegang als Kolloidchemiker. O. **100**, 58
Loud, J. L. Mc, Lacktrocknung durch ultrarotes Licht. R. **100**, 443
Louwien, L., s. A. Wüstefeld
Löw, I., s. R. Kuhn
Luckow, C., Verwendung von Stärkesirup zum Verdicken von Likören. R. **101**, 107
Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie. O. **100**, 98
Lynn, J. E., s. E. A. Hauser

Mäde, A., s. H. Ulrich
Mahl, H., Thermisch erzeugte Oxydfilme bei Aluminium. O. **100**, 219
Malm, M., Ursache der Schleimbildung in Papierfabriken. R. **100**, 173
Malsch, L., Viskosität von Pektinlösungen und Beziehung zur Gelierkraft. R. **101**, 328
Manegold, E., und F. Peters, Kapillaren und Kapillarsysteme: Luftgehalt filmbildender organischer Flüssigkeiten. O. **101**, 1
Maricq, L., und F. Rochat, Toxikologische Analyse durch Elektrodialyse. R. **100**, 437
Maschmann, E., Tierische Peptidasen. R. **101**, 224, 324, 325
Matthes, A., Viskosimetrische Charakterisierung der Teilchengröße von Hochpolymeren. R. **100**, 171
Mattei, G., Einmolekülschichten hochmolekularer Ester und ihre Kristallisationsformen. O. **101**, 117
— s. a. A. Nasini
Mazia, D., und L. J. Mullins, Radioaktives Kupfer und Mechanismus der oligodynamischen Wirkung. R. **101**, 226
Mazza, F. P., Chemische Biologie. B. **101**, 239
Meeker, R. C., Eigenschaften durch das Trockenmischverfahren hergestellter Geschirrmassen. R. **100**, 173
Mehdorn, K., Herstellgenauigkeit geformter Gewinde aus Kunstharzpreßstoff. R. **101**, 329
Menzel, W., Tag-Nacht-Rhythmik menschlicher Körperfunktionen. R. **101**, 227
Meyer, H., und E. Seitz, Ultraviolette Strahlen. B. **101**, 109
— K. A. G., Neue Arbeiten über Ionenhydratation 1927—1942. S. R. **101**, 318
— K. H., und A. van der Wyk, Zustand der Hochpolymeren in Lösung. O. **101**, 52
Mienes, K., Neuere Fortschritte in der Verarbeitung und Anwendung von Kunststoffen. R. **101**, 329
Modern, F., und G. Ruff, Elektrodialyse proteolysierter Sera und ihrer Proteinfraktionen. R. **100**, 441
— — Peptische Proteolyse der Eiweißfraktionen antidiphtheritischer und normaler Sera. R. **100**, 441
Mond, J. du, und J. P. Youtz, Röntgenverfahren zur Bestimmung des Diffusionsgrades im festen Zustand. R. **100**, 172
Monné, L., Polarisationsoptische Analyse des Zytoplasmas der Spermatozyten von Lithobius forficatus L. R. **100**, 308
Montfort, C., Lichtlähmung und Lichtbleichung bei Wasserpflanzen. R. **100**, 439
— Ausnützung grünen Lichtes bei braunen Zellen im Hinblick auf Energiegewinn durch den Fucoxanthin-Eiweißkomplex. R. **100**, 439
Moriyama, H., und S. Ohashi, Wirkungsweise von Sublimat gegenüber Phagenprotein. R. **101**, 103
Morse, R. S., Molekulardestillation polymerisierender trocknender Öle. R. **100**, 442
Mosimann, H., und Th. Svedberg, Sedimentations- und Diffusionsmessungen am wasserlöslichen Polysaccharid aus Lärchenholz. O. **100**, 99
Müller, F., Einfluß der Kolloide bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle an der Kathode. O. **100**, 159
— Grundlagen und Probleme der elektrolytischen Metallabscheidung in ihrer Bedeutung für die Oberflächenveredlung von Metallen mit Hilfe galvanotechnischer Verfahren. R. **100**, 172
— F. H., Permeation von Edelgasen durch verschiedene organische Folien und Zusammenhang mit der Wasserdurchlässigkeit. (Diffusion von Gasen durch hochpolymere Stoffe.) R. **100**, 355
— s. a. Chr. Fischer
— H., s. R. Fricke
— R., K. Edelmann und K. Kühn, Prüfung von Hyperaziditätsmitteln. R. **101**, 107
Mullins, L., s. J. D. Mazia

Nachmansohn, D., C. W. Coates und R. T. Cox, Elektrisches Potential und Wirksamkeit von Cholinesterase im elektrischen Organ von Electrophorus electricus Linnaeus. R. **101**, 226
Nasini, A., und G. Mattei, Reaktionen in monomolekularen Filmen und ihre Beziehungen zur Molekülstruktur. O. **101**, 113
Neufeld, F., und O. Schütz, Sonderstellung des Alkohols als Desinfiziens und Rolle der Absorption bei der Desinfektion, besonders der Hände. R. **101**, 101
Neumann, H., und I. Th. Rosenquist, Roter fluoreszierender Kalzit. R. **101**, 222
Neunzig, H., s. L. Reschke
Nickerson, R. F., und C. B. Leape, Pektinsäureverteilung in Baumwollfasern. R. **100**, 442
Nielsen, N., s. G. Hevesy
— und K. Eistrup, Bildung von Hefewuchsstoff durch Erwärmung von Zucker, organischen Säuren und Ammoniak. R. **101**, 223
Niggli, P., Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie. B. **101**, 238
Nilsson, R., Bedeutung der Zellstruktur für den harmonischen Verlauf des Stoffwechsels in der Zelle. R. **101**, 103
Nitschmann, H., und H. Guggisberg, Strömungsoptische und viskosimetrische Untersuchungen über den Lösungszustand von Kasein. R. **101**, 222

Noack, K., und E. Timm, Vergleichende Untersuchung der Proteine in den Chloroplasten und im Zytoplasma des Spinatblattes. R. **101**, 318
Nowotny, H., s. E. Elöd

Ohashi, S., s. H. Moriyama
Ostwald, Wo., und Th. Steinkopff, Zum 100. Band der Kolloid-Zeitschrift. O. **100**, 1
— Physikalisch-chemische Metastasen. O. **100**, 2

Pallmann, H., Dispersoidchemische Probleme in der Humusforschung. O. **101**, 72
Payne, H. F., Leinölfilme, Durchlässigkeit, Adsorption und Löslichkeit. R. **101**, 234
Pelshenke, P., Backfähigkeit von Roggensorten. R. **101**, 106
Petering, W. H., s. A. J. Stamm
Peters, F., s. E. Manegold
Petrascheck, W., Versteinerte Kohlen. R. **100**, 171
Petrová, J., Vergleich der α-Strahlenempfindlichkeit von Kern und Plasma. R. **101**, 104
— Einfluß der γ-Strahlung auf die Permeabilität der Zelle. R. **101**, 223
Petz, A., Neuere Kunststoffe als Rohstoffe in der Klebstoffindustrie. R. **101**, 329
Pfankuch, E., und G. A. Kausche, Wirkung oberflächenaktiver Verbindungen auf Virusproteine. R. **100**, 440
Pfann, H. F., s. T. F. Bradley
Pfeiffer, H. H., Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Orientierung protoplasmatischer Leptonen durch Zentrifugieren. O. **100**, 254
— Beugungspolarisatorische Messungen an isotonisch und an isometrisch kontrahierten Insektenmuskeln. R. **101**, 230
Pfestorf, G., und E. F. Richter, Kriechstrom-Problem. R. **101**, 237
Philippoff, W., Viskosität der Kolloide. B. **100**, 175
— Wirkung der Aggregation (Mizellbildung) auf die Höhe der Viskosität. R. **100**, 320
Piccardi, G., Entkrustung von Dampfkesseln als Problem der technischen Kolloidchemie. O. **101**, 121
Prigge, R., und L. Kicksch, Die giftigen Antigene des Ruhrbazillus Shiga-Kruse. R. **101**, 101
Putzer, H., Ssiwasch. R. **101**, 223

Rajewsky, B., Physikalische Diagnostik der Radiumvergiftungen. Einrichtung einer Untersuchungsstelle. R. **101**, 225
Ralston, O. C., s. F. Fraas
Ramsauer, C., Elektronenmikroskopie. B. **101**, 110
Regener, E., Kondensation und Sublimation des Wasserdampfes bei tiefen Temperaturen. R. **100**, 438
Reichel, Ch., s. F. Widenbauer
Reiff, F., s. A. W. Sohn
Renz, E., Methylenblau und Cholinesterase. R. **101**, 223
Reschke, L., und H. Neunzig, Inhibitorische Wirkung von $KMnO_4$ und K_2CrO_4 beim Angriff des Al durch NaOH. R. **100**, 171
Reumuth, H., Mikroskopischer Feinbau der Wolle. R. **101**, 233
Reuter, L., Pathologie der Diatomeenplastiden. R. **101**, 229
Richardson, D., s. T. F. Bradley
Richter, E. F., s. G. Pfestorf
Rieffert, R., s. H. Bayerle
Rieß, W., Herstellung eines kalk- und säurebeständigen Emulgators für die Lederindustrie. R. **101**, 231
Rinker, R. C., s. G. M. Kline
Roberts, G. L., Einfluß der Teilchengröße auf Eigenschaften und Abreibfestigkeit rußgefüllten Kautschuks. R. **101**, 232
Rochat, F., s. L. Maricq
Röhrl, W., Besonderheiten des Röntgenbildes und Verlauf der Silikose der Elbsandsteinarbeiter. R. **101**, 226
Romans, R. G., D. A. Scott und A. M. Fischer, Herstellung kristallisierten Insulins. R. **101**, 328
Rosemann, R., Landois-Lehrbuch der Physiologie des Menschen. B. **101**, 111
Rosendahl, F., Das „Benzorbon-Verfahren zur Gewinnung von Rohbenzol aus dem Gas. R. **100**, 442
Rosenquist, I. Th., s. H. Neumann
Rouschal, P., Wasserhaushalt von Gramineen und Cyperaceen. R. **100**, 439
Ruff, G., s. F. Modern
Rumpelt, H., Beseitigung von Schälabwässern der Kartoffelverarbeitungsindustrie. R. **100**, 442
Ruska, E., Übermikroskopische Abbildung bei höheren Drucken. O. **100**, 212
Ruthardt, K., Technik der Platinmetalle. R. **100**, 308
Ruyssen, R., Bestimmung der Oberflächenaktivität von Saponinen. O. **101**, 170

Samec, M., Grundlagen für eine Kolloidchemie der Amylosen. O. **100**, 106
— und M. Dermelj, Pflanzenkolloide: Säurehydrolyse jodkolorimetrisch differenzierter Stärkesubstanzen. O. **101**, 123
Sarre, H., und H. Sostmann, Kapillarpermeabilität bei akuter und chronischer Nephritis. R. **101**, 228
Säuberlich, K., Bei der Trocknung von Braunkohle auftretende Kernveränderungen. R. **100**, 174
Sauer, E., und G. Geldmacher, Schlichten von Azetatseide mit Leinölemulsionen. O. **100**, 425
Saunders, S. G., Farbrückgewinnung. R. **100**, 443
Schaad, R. E., s. V. N. Ipatieff
Schäfer, K., Selbstdiffusionskoeffizienten und Viskosität einatomiger Flüssigkeiten. O. **100**, 313
Scharrer, K., Moderne Probleme der Agrikulturchemie. R. **101**, 99
Scheele, W., und L. Steinke, Bildung von Kunstharzen aus Schiffschen Basen: Beschaffenheit von Sulfonamidharzen. O. **100**, 361
Scheiber, J., Amin—Aldehydharze. S. R. **101**, 87
Scheu, R., s. H. Bablik
Schilken, J., s. G. Bary
Schimke, O., s. E. Bamann
Schmidt, W. J., Polarisationsoptische Versuche mit Bienenwachs. O. **100**, 140
— Polarisationsmikroskopische Beobachtungen an Amoeba proteus. R. **101**, 229
Schochardt, M., Anfertigung von Braunkohlen-Anschliffen und petrographische Ergebnisse, besonders im Hinblick auf die Braunkohlenverwertung. R. **100**, 174
Schopfer, W., Zellphysiologische Untersuchungen über das Wachstumsvitamin B (Laktoflavin) und seine Derivate Lumiflavin und Lumichrom. R. **100**, 308
— Gewebepermeabilität verschiedener Pflanzen für Thiochrom. R. **101**, 223

Schorning, P., Verwendung neuartiger gläserner Druckgefäße (Autoklaven) aus Jenaer Glas im chemischen Laboratorium. R. **100**, 438
Schramek, W., und O. Succolowsky, Reaktion Metallhydroxydlösung—Zellulosefaser: Röntgenoptische Untersuchung der Gitterumwandlungen an faseriger Hydratzellulose. O. **100**, 299
Schramm, G., H. J. Born und A. Lang, Phosphoraustausch zwischen radiophosphorhaltigem Tabakmosaikvirus und Natriumphosphat. R. **101**, 227
— und H. Friedrich-Freksa, Präzipitinreaktion des Tabakmosaikvirus mit Kaninchen- und Schweineantiserum. R. **101**, 226
— und H. H. Weber, Monodisperse Myosinlösungen. O. **100**, 242
Schraub, A., Optische Durchlässigkeit von Quarzglas. R. **101**, 230
Schröder, H., Reflexionsverminderung und Konstitution des Glases. R. **101**, 231
Schultze, K., Geschwindigkeit einiger Kapillarbewegungen. O. **101**, 273
Schütz, O., s. F. Neufeld
Schwab, G.-M., Handbuch der Katalyse. B. **101**, 110
— Oberflächenvorgänge beim Übergang der Silberhalogenide ineinander. O. **101**, 204
Schwan, H., Dielektrisches Verhalten inhomogener Stoffe, insbesondere biologischer Körper, bei verschiedenen Temperaturen und Frequenzen. R. **101**, 221
Schwarz, R., Chemie des Siliziums. R. **100**, 170
Scott, D. A., s. G. R. Romans
— W. M., Wirksamkeit von Enzym-Entschlichtung. Quantitative Auswertung. R. **101**, 105
Seavoy, G. E., und H. B. Caldwell, Vakuum und mechanische Kristallisatoren. R. **101**, 236
Seeliger, R., Aufnahme von Edelgasen durch Metalle. R. **101**, 230
Seitz, E., s. H. Meyer
Sguaitamatti, B., s. E. Briner
Shuey, R. C., Einfluß von Harzen auf das Kochen von Ölen. R. **101**, 327
Shutt, R. S., s. C. R. Bloomquist
Signer, R., s. W. Feitknecht
Simons, E. J., L. O. Buxton und N. B. Colman, Zerstörung des Vitamin A in Lebertranen. Verhältnis zur Peroxydbildung. R. **101**, 235
Snoek, J. L., Entkohlung von Stahl und verwandte Fragen. R. **100**, 172
Sohn, A. W., und F. Reiff, Natriumchlorit als Aufschlußmittel. R. **100**, 173
Sostmann, H., s. H. Sarre
Sparks, W. J., I. E. Lightbown, L. B. Turner, P. K. Frolich und C. A. Klebsattel, Kautschukähnliche Eigenschaften von Polybutylen. R. **101**, 105
Speich, H., Quellung und Doppelbrechung der Kartoffelstärkekörner. R. **100**, 305
Spoor, I. H., s. H. F. Johnstone
Stamm, A. J., und W. H. Petering, Behandlung von Holz mit wässerigen Lösungen. Einfluß von Netzmitteln. R. **101**, 106
Staudinger, H., Kolloidik und makromolekulare Chemie. R. **101**, 221
— und Kl. Fischer, Konstitution der Evonymus Guttapercha. R. **101**, 232
— und E. Husemann, Anomale Viskositätszahlen von Nitrozellulosen aus Holz. R. **101**, 233
Steinke, L., s. W. Scheele
Steinkopff, Th., s. Wo. Ostwald
Stetkewicz, J. D., s. A. W. Hixson
Stifter, J., Vermeidung von Hautschäden in der chemischen Industrie. R. **101**, 237
Storch, H. H., s. L. L. Hirst
Stranski, I. N., Schmelzvorgang bei nichtpolaren Kristallen. R. **101**, 324
Ströder, J., Einfluß des Diphtherietoxins auf die Permeabilität der Blutgefäßwand für Wasser und Salze. R. **101**, 326
Succolowsky, O., s. W. Schramek
Svanoe, H., „Krystal" (nach Kristallgröße) trennender Kristallisator. R. **101**, 328
Svedberg, Th., s. H. Mosimann
Sweitzer, C. W., und A. E. Craig, Kolloider Kohlenstoff als Hilfsmittel beim Mahlen in der Portlandzementindustrie. R. **101**, 231

Tabor, D., Desorption der Oberflächenschmelzen von Schmierölen. R. **101**, 221
Takei, M., Lösungszustand Hochpolymerer: Assoziation und Solvatation bei Azetylzellulose. O. **101**, 129
— und H. Erbring, Fällungstitration von Azetylzellulose. O. **101**, 59
Tauböck, K., Lebensnotwendigkeit des Al für Pteridophyten. R. **101**, 228
— Reaktionsprodukte von Flavonolen mit Borsäure und organischen Säuren und Bedeutung für die Festlegung des Bors in Pflanzenorganen. R. **101**, 326
Taylor, N. W., und Ch. Y. Lin, Wirkung verschiedener Katalysatoren auf die Umwandlung von Quarz in Cristobalit und Tridymit. R. **100**, 306
Teige, K., Theorie der biologischen Ladung. O. **101**, 189
Theimer, H., s. G. F. Hüttig
Thiessen, P. A., Zusammenhänge von Gestalt und Eigenschaften kolloider Gemenge. O. **101**, 241
Thorell, B., s. T. Caspersson
Timm, E., s. K. Noack
Tiselius, A., Neues Verfahren für die Adsorptionsanalyse. R. **100**, 306
Trautz, M., Flüssigkeitszustand: Zweiphasendiagramme der inneren Reibung. O. **100**, 405
Treloar, L. R. G., Kristallisationserscheinungen im Rohkautschuk. R. **101**, 108
Troelstra, S. A., und H. R. Kruyt, Elektrophoresemessungen an hydrophoben Kolloiden. O. **101**, 182
Trurnit, H. J., und G. Bergold, Interferometrische Schichtdickenmessung an monomolekularen adsorbierten Eiweißschichten. O. **100**, 177
Truttwin, H., Die chemischpharmazeutische Fabrik. B. **101**, 111
Tschachotin, B., s. G. Hesse
Tschapek, M., Dünne Wasserschichten. O. **101**, 209
Tschermak-Seysenegg, v., Demonstration der Kristallisationsströme. R. **100**, 438

Ufer, W., Entkieselung von Wasser mit Verbindungen der Erdalkalien. R. **100**, 174
Ullrich, H., und A. Mäde, Ursache der Frostresistenz: Temperaturverlauf beim Gefrieren von Blättern und Vergleichsobjekten. R. **100**, 439
— und P. van Veen, Ausfrieren von Kolloiden und Kolloidgemischen im Hinblick auf die plasmatische Frostresistenzforschung an Pflanzen. O. **100**, 388

Umrath, K., Ausbreitung der durch Verwundung bedingten Viskositätsverminderung bei Spirogyra. R. **101**, 229

Vaihinger, K., Bewegungsmechanik der Spaltöffnungen. R. **101**, 229.
Valaer, P., Schottischer Whisky. R. **101**, 235
Veen, P. van, s. H. Ullrich
Vermaas, D., s. H. R. Kruyt
Verzár, F., Muskelermüdung und Nebenniere. R. **101**, 228
Vieweg, R., und H. Klingelhöffer, Oberflächenströme auf Kunststoffen. R. **101**, 329
Vittone, A., s. K. A. Kobe
Voelker, H. B., Chemische Forschungsergebnisse über Altersvorgänge im Gehirn. R. **101**, 103
Vogel, E., s. E. Eckstein
Vonk, H. J., und C. Engel, Angebliche Diffusion von Glykocholat-Ölsäurelösungen durch Permanganat. R. **101**, 326
Vormer, J. J., Herstellung von Quarzkristallen für technische Zwecke. R. **100**, 307
Vouznazos, A., Eigenartige Magnesiazemente mit Hydroxydgelen. R. **100**, 170

Wachter, H., Adsorptionsfähigkeit von Kieselgelen für Wasserdampf (Trocknung in Vakuumgefäßen). R. **100**, 442
Waeser, B., Neuere Patente über Pflanzenschutzmittel auf Grundlage von Erdölkohlenwasserstoffen, Nikotin, Pyrethrum usw. vom kolloidchemischen Standpunkt aus. P. B. **100**, 309
Wagner, H., Kunstharze. Chemismus, Wesen und Eigenschaften. B. **101**, 331
— und A. W. Böhnisch, Filmbildung aus Emulsionen. O. **100**, 263
Wallert, K., Staubmessungen im Taunus. R. **101**, 327
Walther, R., s. F. Flury
Ward, H. T., und K. Kammermeyer, Sedimentation im Laboratorium. R. **101**, 236
Weber, E., s. A. Frey-Wyssling
— H. H., s. G. Schramm
— O. H., s. E. Husemann
Weineck, E., Anreicherung des Lapine-Virus durch Zerschäumung. O. **100**, 403
Weingand, R., Zellglas als Verpackungsmaterial in der Lebensmittelindustrie. R. **101**, 236
Welge, H. J., Absorption von CO_2 in wässerigen Alkalien. R. **101**, 99
Weprek, B., Auswerfer-Einrichtungen bei Preß- und Spritzwerkzeugen. R. **101**, 237
— Werkstoffsparen im Preßformenbau. R. **101**, 329
Wergin, W., Diskussion über die Elektronenmikroskopie der Zellulosefasern. O. **100**, 436
Werner, K. W., Direkte Erzeugung von Stapelfasern aus Azetylzellulose nach einem elektrischen Spinnverfahren. R. **101**, 108
Wertz, E., s. U. Dehlinger
Wesly, W., Verwendung heiß entkieselten und heiß mit Wosalit enthärteten Wassers zur Speisung von Höchstdruckkesseln. R. **101**, 107
Westphal, O., und D. Jerchel, Invertseifen. S. R. **101**, 213
Wetzel, W., Luminiszenzanalyse und Sedimentpetrographie. R. **101**, 324
White, E. R., s. D. L. Yabroff
Whittier, E. O., und S. P. Gould, Herstellung von Kaseinfaser. R. **101**, 233
Wick, G., und A. Iloff, Neue Verarbeitungsverfahren für Igelit PCU. R. **101**, 329
Widenbauer, I., und Ch. Reichel, Gerinnungsaktive Zellsubstanzen. R. **101**, 224
Wieland, Th., Anwendung der sauren und basischen Aluminiumoxydsäule zur Analyse von Eiweiß-Hydrolysaten. R. **101**, 222
Wischert, W., Kalziumoxyd und sein Hydrat. R. **100**, 305
Wislicenus, H., Fasertonerde und Anwendung als Adsorbens für Adsorptiometrie und Chromatoskopie. O. **100**, 66
Wistring, R. J., Ursachen von Lackfilmversagern. R. **100**, 443
Witsch, H. v., Zusammenhang zwischen Membranbau, Wuchsstoffwirkung und Sukkulenzzunahme von Kalanchoe Blossfeldiana im Kurztag. R. **101**, 225
Witt, C. C. de, Konzentrierung durch Schaumflotation. R. **101**, 104
Witte, E., s. W. Fischer
Wöhlisch, E., Ein Universalinstrument zur thermodynamischen Analyse hochelastischer Zustandsänderungen: Das optische Linear-Dynamodilatometer. O. **100**, 115
— Kautschukartige Elastizität, Wesen und biologische Bedeutung. R. **101**, 326
Wolf, K. L., s. H. Dunken
Wright, A., Zukunft der Filtration. R. **101**, 236
Wunderly, Ch., Charakterisierung der kolloidchemischen Eigenschaften des Serums. R. **101**, 228
Wüstefeld, A., Adsorptionsvermögen und Plastizität von Phosphatoberflächenschichten auf Flußstahl. O. **101**, 82
— und L. Louwien, Grenzflächenvorgänge bei der spanlosen Kaltverformung von phosphatiertem Eisen und Stahl. R. **101**, 230
Wyk, A. van der, s. K. H. Meyer

Yabroff, D. L., und E. R. White, Einfluß von Stoffen, welche die Löslichkeit verbessern, auf die Extraktion von Merkaptan. R. **101**, 327
Yarsley, V. E., Entwicklung neuer Kunststoffpreßmassen. R. **100**, 444
Young, G. H., G. W. Gerhardt, W. K. Schneider und G. W. Seagren, Filmbeständigkeit synthetischer Harzüberzüge. Beschleunigte Beständigkeitsprüfung. R. **100**, 309
Yosida, T., und T. Titani, Polymerisation von Styrol in schwerem Alkohol. Mechanismus der Kettenpolymerisation von Styrol in Lösungen. R. **100**, 444
Youtz, J. P., s. J. du Mond

Zahn, H., s. E. Elöd
Ziegenspeck, H., Physikalische Chemie unbenetzbarer, besonders bewachster Blätter. O. **100**, 401
— Neuer Weg zur Erklärung der Beweglichkeit der Spaltöffnungen sowie des Streckungswachstums mit pharmakagnostischen Ausblicken. R. **101**, 100
— Polarisationsmikroskopische Versuche mit Vaseline. R. **101**, 235
Zimmermann, W., Anstaltsapotheker als Forscher und Wissenschaftler. R. **100**, 306
Zironi, A., und E. Carlinfanti, Biologie der Leptospiren, besonders der wachstumsregulierenden Faktoren. R. **101**, 102
Zückert, R., Bleistiftfabrikation. R. **101**, 105
Zwikker, C., s. C. W. Kosten

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 100 und 101*)
(1942)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, N. = Notizen, P. B. = Patentbesprechung, S.-R. = Sammelreferat.

Die erste fette Zahl zeigt den Band (**100** oder **101**) an, die zweite die Seitenzahl.

Absorption von CO_2 in wässerigen Alkalien, Welge. R. **101**, 98

Abwässer. Beseitigung von Schälabwässern der Kartoffelverarbeitungsindustrie, Rumpelt. R. **100**, 442

Achattheorien, Liesegangsche, Anwendung, Knöll. O. **101**, 296

Adsorberoberflächen, Untersuchung mit Hilfe von Xenonisotopen, Groth u. a. R. **101**, 221

Adsorptiometrie und Chromatoskopie, Fasertonerde als Adsorbens, Wislicenus. O. **100**, 66

Adsorption als Mittel der Trennung, Hassler. R. **101**, 98

— chromatographische, eine zerlegbare Küvette, v. Békésky. R. **100**, 437

— und Desinfektion, Neufeld u. a. R. **101**, 101

— zur Wiedergewinnung nitroser Gase, Briner u. a. R. **101**, 236

Adsorptionsanalyse, neues Verfahren, Tiselius. R. **100**, 306

— von Gasen und Dämpfen, Hesse u. a. R. **101**, 222

Adsorptionsfähigkeit von Kieselgelen für Wasserdampf (Trocknung in Vakuumgefäßen), Wachter. R. **100**, 442

Adsorptionstechnik bei Teeren und Bitumina, Carlsohn u. a. R. **100**, 173

Adsorptionstrennung auf dem Fettgebiet, Kaufmann. R. **100**, 170

Aggregation (Mizellbildung), Wirkung auf die Höhe der Viskosität, Philippoff. O. **100**, 320

Agrikulturchemie, moderne Probleme, Scharrer. R. **101**, 99

Akademie, Deutsche, der Naturforscher in Halle, Aufruf. N. **100**, 176

Aktive Stoffe: Physikalische Inhomogenität aktiver fester Stoffe, Fricke. O. **100**, 153

Alizarin, Färben auf Wolle, Theorie, Haller. O. **100**, 121

Alkohol, Sonderherstellung als Desinfizienz und Rolle der Adsorption bei der Desinfektion, Neufeld u. a. R. **101**, 101

Alter des Menschen in Beziehung zu Muzin und Magensaft, Gigante. R. **101**, 100

Altern, v. Lehotzky. R. **101**, 100

Altersvorgänge im Gehirn, Voelker. R. **101**, 103

Aluminium, inhibitorische Wirkung von $KMnO_4$ und K_2CrO_4 bei seinem Angriff durch NaOH, Reschke. R. **100**, 171

— Lebensnotwendigkeit für Pteridophyten, Tauböck. R. **101**, 228

— thermisch erzeugte Oxydfilme, Mahl. O. **100**, 219

Amoeba proteus, polarisationsmikroskopische Beobachtungen, Schmidt. R. **101**, 229

Amin-Aldehydharze, Scheiber. S.-R. **101**, 87

Amylosen, Grundlagen für eine Kolloidchemie, Samec. O. **100**, 106

Analyse, kolorimetrische, besonders die lichtelektrische Kolorimetrie, Lange. B. **101**, 330

— quantitative, Ausführung, Biltz. B. **101**, 330

— toxikologische, durch Elektrodialyse, Maricq u. a. R. **100**, 437

— s. a. Adsorptionsanalyse, Fällungstitration

Antibakterielle Hemmungsstoffe (Inhibine) im normalen menschlichen Harn und Sperma, Dold u. a. R. **101**, 101

Antiseptische Stoffe, bakterizide Eigenschaften. Einfluß des p_H, Bittenbender u. a. R. **101**, 328

Apotheker als Forscher und Wissenschaftler, Zimmermann. R. **100**, 306

Apparate. Anwendung des Objektträgervibrators zur Herstellung von Emulsionen, v. Ardenne. R. **100**, 170

— Eine zerlegbare Küvette zur chromatographischen Adsorption, v. Békésky. R. **100**, 437

— Autoklav aus Jenaer Glas, Schorning. R. **100**, 438

— Universalinstrument zur thermodynamischen Analyse hochelastischer Zustandsänderungen: Das optische Linear-Dynamodilatometer, Wöhlisch. O. **100**, 151

Assimilation. Ausnützung grünen Lichts bei braunen Zellen, Montfort. R. **100**, 439

Atmosphäre, Schwankungen der Lichtdurchlässigkeit, Jensen. R. **100**, 306

— Sprunghafte Änderungen des luftelektrischen Feldes und atmosphärische Entladungen, Israel. R. **101**, 222

— s. a. Luft

Atmung, CN-resistente, im Seeigelei, Lindahl. R. **101**, 224

Ausfrieren von Kolloiden und Kolloidgemischen im Hinblick auf die plasmatische Frostresistenzforschung an Pflanzen, Ullrich und van Veen. O. **100**, 388

Autoklav aus Jenaer Glas im chemischen Laboratorium, Schorning. R. **100**, 438

Autoreifen, Maschine zur Messung der Abnutzung, Daynes u. a. R. **101**, 108

Azeotropie. Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen. Bibliographie, Lecat. B. **101**, 239

*) Ein Generalregister für die Bände 51—100 befindet sich in Vorbereitung.

Azetatseide, Schichten mit Leinölemulsionen, Sauer und Geldmacher. O. **100**, 425
Azetylzellulose, Assoziation und Solvatation, Takei. O. **101**, 129
— Fällungstitration, Takei und Erbring. O. **101**, 59
— zur direkten Erzeugung von Stapelfasern nach einem elektrischen Spinnverfahren, Werner. R. **101**, 108

Backfähigkeit von Roggensorten, Pelshenke. R. **101**, 106
Bakterien. Kälteempfindlichkeit von Prodigiosus und Pyocyaneuskulturen auf Schrägagar, Cicconi. R. **101**, 102
— s. a. Colibakterien
Bakterienstoffwechsel, Wirkung des Colchicins, Bonetti u. a. R. **101**, 102
— Wirkung von Paraaminobenzolsulfamid und Xylose, Illényi. R. **100**, 440
Bakterionoxine des Mundspeichels, Knorr. R. **101**, 101
Batterien s. Trockenbatterien
Baumwollfasern, Pektinsäureverteilung, Nickerson u. a. R. **100**, 442
Benzol. Benzorbon-Verfahren zur Gewinnung von Rohbenzol aus dem Gas, Rosendahl. R. **100**, 442
Bienenwachs, polarisationsoptische Versuche, Schmidt. O. **100**, 140
Biologische Grundfragen in physikalischer Betrachtung, Dehlinger u. a. R. **101**, 227
— Körper, dielektrisches Verhalten bei verschiedenen Temperaturen und Frequenzen, Schwan. R. **101**, 221
— Ladung, Theorie, Teige. O. **101**, 189
Blätter in reflektiertem Infrarot im Laufe der Entwicklung und des Ablebens, Déribéré. R. **101**, 225
— Temperaturverlauf beim Gefrieren, Ullrich u. a. R. **100**, 439
— unbenetzbare, besonders bewachste, physikalische Chemie, Ziegenspeck. O. **100**, 401
— Zusammenhang zwischen Membranbau, Wuchsstoffwirkung und Sukkulenzzunahme von Kalanchoe Blossfeldiana im Kurztag, v. Witsch. R. **101**, 225
Blausäurevergiftung durch Hautresorption, Flury u. a. R. **101**, 227
Bleistiftfabrikation. Minenerzeugung. Bearbeitung des Holzes und Fertigstellung, Zückert. R. **101**, 105
Bleivergiftung, Behandlung mit Natriumzitrat, Kety u. a. R. **101**, 226
— und chronische Magen- und Duodenalstörungen, Bary u. a. R. **101**, 227
Blutkörperchen, rote, Erythrozytenaggregation (Geldrollenbildung) und Stoffwechsel der roten Blutkörperchen, Bergenhem. R. **101**, 100
Bodengare, nach 34 Jahren, Ehrenberg. O. **100**, 83
Braunkohle, Kornveränderungen bei der Trocknung, Säuberlich. R. **100**, 174
Braunkohlen, Anfertigung von Anschliffen und petrographische Ergebnisse im Hinblick auf die Braunkohlenverwertung, Schochardt. R. **100**, 174
Brotarten, Membranen der Verdauungsrückstände, Eckstein u. a. R. **101**, 107
Buna S, Messung der Plastizität mit dem Williams-Apparat, Anonym. R. **101**, 238

Chemie, anorganische, Klemm. B. **101**, 330
— biologische, Mazza. B. **101**, 239
— organische, Einführung in die Laboratoriumstechnik, Bernhauer. B. **101**, 240
— physikalische, Grundriß, Eucken. B. **101**, 240
— physiologische, Grundriß für Studierende, Hahn. B. **101**, 240
Chemiker-Taschenbuch, Blas. B. **101**, 239
Chemisch-pharmazeutische Fabrik, Truttwin. B. **101**, 111
Cholinesterase und Methylenblau, Renz. R. **101**, 223
Chromgerbung unter Verwendung von Verbindungen des zweiwertigen Chroms, Küntzel u. a. R. **100**, 309
Colibakterien, Einwirkung auf dehydronorcholen, Butenandt u. a. R. **101**, 103
Crocin, optisches Drehungsvermögen in echter und in kolloider Lösung, Kuhn und Löw. O. **100**, 136
p-Cymol, Hydrierung in der flüssigen Phase, Kobe u. a. R. **101**, 98

Dachpappe, Hoyer. R. **100**, 173
Dampf, gesättigter, Oberflächenspannung und Oberflächenenergie, Barbulescu. O. **101**, 161
Dampfkessel, Entkrustung als Problem der technischen Kolloidchemie, Piccardi. O. **101**, 121
Desinfektion, Sonderstellung des Alkohols und Rolle der Adsorption, Neufeld u. a. R. **101**, 101
Diatomeen. Bedeutung der Lichtqualität für Wachstum und Stoffproduktion planktonischer Meeresdiatomeen, Baatz. R. **101**, 100
Diatomeen-Plastiden, Pathologie, Plaß. R. **101**, 229
Dielektrische Verluste hochpolymerer Festkörper, Holzmüller. R. **100**, 305
Dielektrisches Verhalten inhomogener Stoffe, insbesondere biologischer Körper, bei verschiedenen Temperaturen und Frequenzen, Schwan. R. **101**, 221
Diffusion, angebliche, von Glykocholat-Ölsäurelösungen durch Pergament, Vonk u. a. R. **101**, 326
— Selbstdiffusionskoeffizient und Viskosität einatomiger Flüssigkeiten, Schäfer. O. **100**, 313
— von Gasen durch hochpolymere Stoffe: Edelgase und Zusammenhang mit Wasserdurchlässigkeit, Müller. O. **100**, 355
— von Gasen durch Metalle, Fast. R. **100**, 171
— von Wasser in Isolatoren als Ursache für elektrische Ströme (Diffusion von Gasen durch hochpolymere Stoffe), Fischer und Müller. O. **101**, 43
Diffusionsgrad im festen Zustand, Röntgenverfahren zur Bestimmung, du Mond u. a. R. **100**, 172
Diffusionskonstante von Metallen, einfache Bestimmung, van Liempt. R. **100**, 172
Diphtherietoxin, Einfluß auf die Permeabilität der Blutgefäßwand für Wasser und Salze, Ströder. R. **101**, 118
Disperser Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, Balarew. O. **101**, 47, 167, 277
Doppelbrechung gequollener und imbibierter Nitrozellulosefäden, Kruyt, Vermaas und Hermans. O. **100**, 111
Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze, Feitknecht. R. **101**, 221

Druckgefäße (Autoklaven) aus Jenaer Glas, Verwendung im chemischen Laboratorium, Schorning. R. **100**, 438

Drüsenzellen, Eiweiß produzierende, Zytoplasmanukleotide, Caspersson u. a. R. **100**, 438

Edelgase, Aufnahme durch Metalle, Seeliger. R. **101**, 230

— Permeation durch verschiedene organische Folien und Zusammenhang mit der Wasserdurchlässigkeit, Müller. O. **100**, 355

Eindicken von Schleimen aus $CaCO_3$, Comings. R. **101**, 328

Eisen und Stahl, phosphatiertes, Grenzflächenvorgänge bei der spanlosen Kaltverformung, Wüstefeld u. a. R. **101**, 230

Eiweiß-Hydrolysate, Anwendung der sauren und basischen Al_2O_3-Säule zu ihrer Analyse, Wieland. R. **101**, 222

Eiweißkörper, longitudinale Streuung ultraroter Strahlen, Tyndall-Effekt und Molekulargewicht, Lepeschkin. R. **101**, 225 .

Eiweißschichten, adsorbierte monomolekulare, interferometrische Schichtdickenmessung, Trurnit und Bergold. O. **100**, 177

Eiweißstoffe und Schwermetalle, Komplexaffinität: Einfluß des Säuregrades auf die Ausflockung von Eiweißstoffen durch Silbersalz und die Silberbindung an Eiweißstoffe, Haarmann u. a. R. **101**, 322

Elastische Konstanten in Beziehung zur Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe, Kuhn und Grün. O. **101**, 248

Elastizität, kautschukartige, Wesen und biologische Bedeutung, Wöhlisch. R. **101**, 118

— und Viskosität kautschukartiger Körper, Brenschede. O. **101**, 64

— Universalinstrument zur thermodynamischen Analyse hochelastischer Zustandsänderungen: Das optische Linear-Dynamodilatometer, Wöhlisch. O. **100**, 151

Elektrische Ladung biologischer Objekte, Theorie, Teige. O. **101**, 189

— Leitfähigkeit extrem entwässerter Gelatinefolien, Gombay. O. **100**, 350

— Ströme, verursacht durch Diffusion von Wasser in Isolatoren, Fischer und Müller. O. **101**, 43

— Wellen, Aktivierung von Katalysatorsubstanzen, Hedvall und Ahlgren. O. **100**, 137

Elektrischer Strom, Luftsauerstoffverfahren für seine Erzeugung, Drotschmann. R. **100**, 441

Elektrisches Organ von Electrophorus electricus Linnaeus, elektrisches Potential und Wirksamkeit der Cholinesterase, Nachmansohn u. a. R. **101**, 226

Elektrizität. Sprunghafte Änderungen des luftelektrischen Feldes und atmosphärische Entladungen, Israel. R. **101**, 222

Elektrolytische Abscheidung der Metalle an der Kathode, Einfluß der Kolloide, Müller. O. **100**, 159

— Metallabscheidung in ihrer Bedeutung für die Oberflächenveredlung von Metallen mit Hilfe von galvanotechnischen Verfahren, Müller. R. **100**, 172

Elektronenemission, lichtelektrische, der Gelatine-Farbstoffphosphore, Gombay. O. **101**, 157

Elektronenmikroskop. Auflösungsgrenze des Emissions-Elektronenmikroskops, Brüche. O. **100**, 192

— und Lichtmikroskop, Abbildungstreue von nahe der Auflösungsgrenze liegenden Objektstrukturen, v. Ardenne. O. **100**, 206

— zur Untersuchung von Zellulosefasern, Hamann. O. **100**, 248

— s. a. Übermikroskop

Elektronenmikroskopie, Ramsauer. B. **101**, 110

— der Zellulosefaser, Bemerkung zur Diskussion, Frey-Wyssling. O. **100**, 304. Entgegnung, Wergin. O. **100**, 436

— — Herstellung temperaturbeständiger Trägerfolien für die Bestimmung von Gitterkonstanten metallischer Mehrstoffsysteme mittels Elektroneninterferenzen, Boettcher. O. **100**, 228

Elektrophoresemessungen an hydrophoben Kolloiden, Troelstra und Kruyt. O. **101**, 182

Emanationsdiffusion, Demonstrationsversuch, Krebs. R. **101**, 222

Embryonengewebe, endozellulärer Eiweiß- und Nukleinsäurestoffwechsel, Caspersson u. a. R. **101**, 99

Emulsionen, Herstellung mit dem Objektträgervibrator, v. Ardenne. R. **100**, 170

— und Filmbildung, Wagner und Böhnisch. O. **100**, 263

Entkieselung von Wasser mit Verbindungen der Erdalkalien, Ufer. R. **100**, 174

Enzym-Entschlichtung. Quantitative Auswertung, Scott. R. **101**, 105

— von Bacillus macerans, Gewinnung und Wirkungsweise, Blinc. R. **101**, 224

— s. a. Mazerans-Enzym

Erdgeschichte, Modell, v. Bubnoff. R. **101**, 223

Ester, hochmolekulare, Einmolekülschichten und Kristallisationsformen, Mattei. O. **101**, 117

Euglobulin, Löslichkeit in Gegenwart von Pseudoglobulin und Serumalbumin, Grönwall. R. **101**, 323

Fäden s. Nitrozellulosefäden

Fällungstitration von Azetylzellulose, Takei und Erbring. O. **101**, 59

Färben, elektrisches, biologischer Objekte, Theorie, Teige. O. **101**, 189

— von Alizarin auf Wolle, theoretische Betrachtungen, Haller. O. **100**, 121

Farbenkonsistenz, Einfluß von Korngröße und Kornform, Dunn u. a. R. **101**, 106

Farbrückgewinnung, Saunders. R. **100**, 443

Fasern, direkte Erzeugung von Stapelfasern aus Azetylzellulose nach einem elektrischen Spinnverfahren, Werner. R. **101**, 108

— s. a. Kollagenfasern

Fasertonerde und ihre Anwendung als Adsorbens für Adsorptiometrie und Chromatoskopie, Wislicenus. O. **100**, 66

Feinstmahlung, Einfluß auf die Lösungs- bzw. Benetzungswärme von Zucker und Zellulose, Bachmann. N. **101**, 112

Feste Körper, elektrostatische Trennung, Fraas u. a. R. **101**, 236
— Stoffe, aktive, physikalische Inhomogenität, Fricke. O. **100**, 153
— Systeme, disperser Bau und dessen thermodynamische Begründung, Balarew. O. **101**, 47, 167, 277
Fettsäuren, Reinheitsprüfung, und Oleine. Adsorptionstrennung auf dem Fettgebiet, Kaufmann. R. **100**, 170
Filmbildung aus Emulsionen, Wagner und Böhnisch. O. **100**, 263
Filme. Dünne Wasserschichten, Tschapek. O. **101**, 209
— Einmolekülschichten hochmolekularer Ester und ihre Kristallisationsformen, Mattei. O. **101**, 117
— Interferometrische Schichtdickenmessung an monomolekularen adsorbierten Eiweißschichten, Trurnit und Bergold. O. **100**, 177
— monomolekulare, Reaktionen und Beziehungen zur Molekülstruktur, Nasini und Mattei. O. **101**, 113
— s. a. Oxydfilme
Filtertücher aus Kunststoff, Foulon. R. **101**, 328
Filtration. Feinfiltration und Entkeimung schwer filtrierbarer Flüssigkeiten, Hoek. R. **100**, 174
— Zukunft, Wright. R. **101**, 236
Filtrieren von Wein, Geschichte, v. Bassermann. R. **101**, 106
Flavonole, Reaktionsprodukte mit Borsäure und organischen Säuren und Bedeutung für die Festlegung des Bors in Pflanzenorganen, Tauböck. R. **101**, 326
Flotation, Anwendung auf die moderne Zementherstellung, Engelhart. R. **101**, 104
— s. a. Schaumflotation
Flugzeugbau, Verwendung von Kautschuk, Clay. R. **100**, 309
— Verwendung von Kunstharzen, Johnson; Haunt. R. **100**, 443
Fluoreszenz fester Stoffe, im kompakten und dispergierten Zustand, Kuhn. O. **100**, 126
Flüssigkeiten, einatomige, Selbstdiffusionskoeffizient und Viskosität, Schäfer. O. **100**, 313
Flüssigkeitszustand: Zweiphasendiagramme der inneren Reibung, Trautz. O. **100**, 405
Fraktionierung und Trennung kolloider Systeme, Hauser u. a. R. **101**, 99
Frittungsvorgänge in Kupferpulvern, Verlauf, Hampel. R. **100**, 308
Frostresistenz, plasmatische, von Pflanzen, Ullrich und van Veen. O. **100**, 388
— Ursache: Temperaturverlauf beim Gefrieren von Blättern und Vergleichsobjekten, Ullrich u. a. R. **100**, 439

Gasdispersionen, Luftgehalt filmbildender organischer Flüssigkeiten, Manegold und Peters. O. **101**, 1
Gase, Diffusion durch hochpolymere Stoffe: Edelgase, Müller. O. **100**, 355
— Diffusion durch Metalle, Fast. R. **100**, 171
— nitrose, Wiedergewinnung durch Adsorption, Briner u. a. R. **101**, 236
— und Dämpfe, Adsorptionsanalyse, Hesse u. a. R. **101**, 222
Gasgestalten, Liesegang. O. **100**, 65
— Freytag. N. **101**, 112
Gefrierdauerwaren, Prüfung von Verpackungen, Kaeß. R. **101**, 233
Gehirn, Altersvorgänge, Voelker. R. **101**, 103
Gelatine, Kinet u. a. R. **101**, 233
— eine Wärmewirkung, Liesegang. O. **101**, 272
Gelatine-Farbstoffphosphore, lichtelektrische Elektronenemission, Gombay. O. **101**, 157
Gelatinefolien, extrem entwässerte, und ihre elektrische Leitfähigkeit, Gombay. O. **100**, 350
Gerbung mit organischen Gerbstoffen, Küntzel. O. **100**, 274
— s. a. Chromgerbung
Geschirrmassen, hergestellt durch das Trockenmischverfahren, Eigenschaften, Meeker. R. **100**, 173
Geschlechtszellen, männliche, einiger Lepidopterenarten, perinukleäre Membranen, Hirschler. R. **101**, 228
Gestalt im Zusammenhang mit Eigenschaften kolloider Gemenge, Thiessen. O. **101**, 241
Gesteinsmagnetismus, Haalck. B. **101**, 238
Gewebe s. Pflanzengewebe
Gewebepermeabilität verschiedener Pflanzen für Thiochrom, Schopfer. R. **101**, 223
Gewinde aus Kunstharzpreßstoff, Herstellgenauigkeit, Mehdorn. R. **101**, 329
Gift, s. a. Blausäurevergiftung, Bleivergiftung, Radiumvergiftungen
Glas, Einfluß der Wärmevergangenheit auf die Wärmedehnung und der Vorgänge beim Abkühlen und Wiedererwärmen, Beyersdorfer. R. **100**, 308
— Reflexionsverminderung und Konstitution, Schröder. R. **101**, 231
Gläser, Glasuren, Emails, praktische Bedeutung und Berechnung der Oberflächenspannung, Dietzel. R. **100**, 173
— hochmolekulare, Einfriertemperatur und chemischer Aufbau, Jenckel. O. **100**, 163
Glasschmelzen, Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung und Struktur, Dietzel. O. **100**, 368
Gleichgewichte in Phenol—Wasser-Systemen, Antonoff u. a. R. **101**, 221
Gleitreibung und Grenzflächenspannung, Dunken, Fredenhagen und Wolf. O. **101**, 20
Globulin s. Euglobulin, Laktoglobulin
Glukose, Wirkung auf die Zellulosezersetzung durch einige Cytophaga-Arten, Fåhraeus. R. **101**, 102
Glykocholat-Ölsäurelösungen, angebliche Diffusion durch Pergament, Vonk u. a. R. **101**, 326
Grenzflächenspannung und Gleitreibung, Dunken, Fredenhagen und Wolf. O. **101**, 20
Guttapercha, Konstitution der Evonymus-Guttapercha, Staudinger u. a. R. **101**, 232

Haarzellen der Gurke, reversible Strukturveränderungen der Kerne und des Zytoplasmas, Dangeard. R. **101**, 100
Haftfestigkeit von Zn-Überzügen, Bablik u. a. R. **100**, 171
Harn, normaler menschlicher, antibakterielle Hemmungsstoffe, Dold u. a. R. **101**, 101
Hartgummi, Abhängigkeit seiner elektrischen Eigenschaften von der Zusammensetzung, Daynes. R. **100**, 443
Harz, synthetisches, Filmbeständigkeit seiner Überzüge, Young u. a. R. **100**, 309

Harze, Einfluß auf das Kochen von Ölen, Shuey. R. **101**, 327
— Hydrierung und Eigenschaften von Indol-Kumaron-Harzen, Carmody u. a. R. **101**, 234
Haut, Beeinflussung ihres Histamingehaltes durch Reizstoffe, Haas. R. **101**, 100
Hautschäden in der chemischen Industrie, Vermeidung, Stifter. R. **101**, 237
Hefe-Wuchsstoff, Bildung durch Erwärmung von Zucker, organischen Säuren und NH_3, Nielsen u. a. R. **101**, 223
Hefezellen, Kaliumaustausch, Hevesy u. a. R. **100**, 308
Herz. Durchströmungsflüssigkeit für das Hummerherz und Wirkung ihrer Ionen, Cole. R. **101**, 226
Hochpolymere Festkörper, dielektrische Verluste, Holzmüller. R. **100**, 305
— Lösungszustand: Assoziation und Solvatation bei Azetylzellulose, Takei. O. **101**, 129
— Substanzen, lineare, Viskosität ihrer Mischungen, Broser und Krüger. O. **100**, 327
— viskosimetrische Charakterisierung ihrer Teilchengröße, Matthes. R. **100**, 171
— Zustand in Lösung, Meyer und van der Wyk. O. **101**, 52
Holz, Behandlung mit wässerigen Lösungen. Einfluß von Netzmitteln, Stamm u. a. R. **101**, 106
— Natriumchlorit als Aufschlußmittel, Sohn u. a. R. **100**, 173
— Sedimentations- und Diffusionsmessungen am wasserlöslichen Polysaccharid aus Lärchenholz, Mosimann und Svedberg. O. **100**, 99
Humusforschung, dispersoidchemische Probleme, Pallmann. O. **101**, 72
Hydratation der Ionen, Arbeiten 1937—1942, Meyer. S. R. **101**, 318
Hydratzellulose, faserige, röntgenoptische Untersuchung der Gitterumwandlungen, Schramek und Succolowsky. O. **100**, 299
Hydrierung, desstruktive, hochmolekularer Polymere. Polymere von Isobutylen und Butadien und natürlicher Kautschuk, Ipatieff u. a. R. **101**, 105
— hochflüchtiger bituminöser Kohle, Hirst u. a. R. **101**, 235
— von p-Cymol in der flüssigen Phase, Kobe u. a. R. **101**, 98
Hydroxyde s. a. Doppel-Hydroxyde.

Igelit PCU, neue Verarbeitungsverfahren, Wick u. a. R. **101**, 329
Insektenmuskeln, isotonisch und isometrisch kontrahiert, beugungspolarisatorische Messungen, Pfeiffer. R. **101**, 230
Insulin, kristallisiertes, Herstellung, Romans u. a. R. **101**, 328
Invertseifen, Westphal und Jerchel. S. R. **101**, 213
Ionenhydratation, Arbeiten 1927—1942, Meyer. S. R. **101**, 318

Kaffee, gerösteter, Geschmackswertverringerung im Vergleich zum Ranzigwerden. Beim Rösten entstandene Antioxygene, Elder. R. **101**, 235
Kalium, physiologische Herkunft, Conway. R. **101**, 326
Kaliumaustausch in Hefezellen, Hevesy u. a. R. **100**, 308
Kalkbrennen, Probleme. Anregung durch Röntgendiagramme, Clark u. a. R. **101**, 231
Kälteempfindlichkeit von Prodigiosus und Pyocyaneuskulturen auf Schrägagar, Cicconi. R. **101**, 102
Kälteschutzstoffe, Beurteilung aus ihrer Struktur, Cammerer u. a. R. **100**, 173
Kältewiderstand künstlichen Kautschuks, Mc Cortney u. a. R. **100**, 443
Kalzit, roter fluoreszierender, Neumann u. a. R. **101**, 222
Kalziumkarbonatschleime, Eindicken, Comings. R. **101**, 328
Kalziumoxyd und sein Hydrat, Wischert. R. **100**, 305
Kapillarbewegungen, Geschwindigkeit, Schultze. O. **101**, 273
Kapillaren und Kapillarsysteme: Luftgehalt filmbildender organischer Flüssigkeiten, Manegold und Peters. O. **101**, 1
Kartoffelstärke, Fabrikation in den USA., Brautlecht. R. **101**, 328
Kartoffelstärkekörner, Quellung und Doppelbrechung, Speich. R. **100**, 305
Kartoffelverarbeitungsindustrie, Beseitigung der Schälabwässer, Rumpelt. R. **100**, 442
Kasein, strömungsoptische und viskosimetrische Untersuchungen über seinen Lösungszustand, Nitschmann u. a. R. **101**, 222
Kaseinfaser, Herstellung, Whittier u. a. R. **101**, 233
Katalysatoren, Wirkung auf die Umwandlung von Quarz in Cristobalit und Tridymit, Taylor u. a. R. **100**, 306
Katalysatorsubstanzen, Aktivierung durch elektrische Wellen, Hedvall und Ahlgren. O. **100**, 137
Katalyse, Handbuch. Allgemeines und Gas, Gaskatalyse, Bodenstein u. a. B. **101**, 110
Kautschuk, elektrische Leitfähigkeit, A. R. **101**, 232
— Kristallisationserscheinungen im Rohkautschuk, Treloar. R. **101**, 108
— künstlicher, Kältewiderstand, Mc Cortney u. a. R. **100**, 443
— natürlicher, und Polymere von Isobutylen und Butadien, Ipatieff u. a. R. **101**, 105
— rußgefüllter, Einfluß der Teilchengröße auf Eigenschaften und Abreibfestigkeit, Roberts. R. **101**, 232
Kautschukähnliche Eigenschaften von Polybutylen, Sparks u. a. R. **101**, 105
Kautschukanhydride, Herstellung und Vulkanisation, Compagnon u. a. R. **101**, 233
Kautschukartige Körper, Elastizität und Viskosität, Brenschede. O. **101**, 64
Kautschukformen für Kunstgewerbeerzeugnisse, A. R. **101**, 237
Kautschukmischungen, Vulkanisierung. Einfluß von H_2S auf die Geschwindigkeit, Booth u. a. R. **101**, 232
Kautschukschichten und Gummibeläge, poröse wandbedeckende, Messung der Schallabsorption, Kosten u. a. R. **100**, 444
Kautschukverwendung im Flugzeugbau, Clay. R. **100**, 309
Kavitation als Verfahrenstechnik, Auerbach. R. **100**, 306

Keramische Massen s. Geschirrmassen
— Werkstoffe, poröse, Strömungswiderstände, Gerdien. R. **100**, 437
Kern und Plasma, Vergleich ihrer α-Strahlenempfindlichkeit, Petrová. R. **101**, 104
Kerne und Zytoplasma in Lufthaaren der Gurke, reversible Strukturveränderungen, Dangeard. R. **101**, 100
Kessel. Verwendung von heiß entkieseltem und heiß mit Wolfatit enthärtetem Wasser zur Speisung von Höchstdruckkesseln, Wesly. R. **101**, 107
— s. a. Dampfkessel
Kieselgel, wissenschaftliche Grundlagen und technische Fortschritte seiner Verwendung, Duntze. R. **101**, 107
Kieselgele, Adsorptionsfähigkeit für Wasserdampf, Wachter. R. **100**, 442
Kieselsäureverbindungen, organische: Verseifung und Polymerisation von Kieselsäureestern in organischen Medien, Holzapfel. O. **100**, 380
Klebstoffindustrie, Verwendung von Kunststoffen, Petz. R. **101**, 329
Koagulationserscheinungen, beobachtet in der Strömungsdoppelbrechungstrommel von Signer, Frey-Wyssling und Weber. O. **101**, 199
Kohle, bituminöse hochflüchtige, Hydrierung. Angenäherte Analyse und Charakteristik der Produkte, Hirst u. a. R. **101**, 235
— Nebenprodukte. Hydrierung und Eigenschaften von Indol-Kumaron-Harzen, Carmody u. a. R. **101**, 234
Kohlen, versteinerte, Petrascheck. R. **100**, 171
Kohlendioxyd, Absorption in wässerigen Alkalien, Welge. R. **101**, 99
Kollagenfasern, künstliche, Bedingungen ihrer Entstehung, v. Buzágh. O. **101**, 149
Kolloidchemie und Photographie, Lüppo-Cramer. O. **100**, 98
Kolloidchemiker, mein Werdegang, Lottermoser O. **100**, 58
Kolloide Gemenge, Zusammenhänge von Gestalt und Eigenschaften, Thiessen. O. **101**, 241
Kolloidik und makromolekulare Chemie. Staudinger. R. **101**, 221
Kolloid-Zeitschrift, 100. Band, Steinkopff und Ostwald. O. **100**, 1
Kolonieformen bei Pseud. pyocyanea, Fiala. R. **101**, 102
Kolorimetrie, lichtelektrische, Lange. B. **101**, 330
— und Spektralphotometrie, Kortüm. B. **101**, 329
Krebs. Einwirkung von Colibakterien auf Dehydronorcholen, Butenandt u. a. R. **101**, 103
Kriechstrom-Problem, Pfestorf u. a. R. **101**, 237
Kristalle, nichtpolare, Schmelzvorgang Stranski. R. **101**, 324
Kristallisation und Keimbildung in Saccharoselösungen, Brieghel-Müller. O. **101**, 174
Kristallisationsströme, Demonstration, v. Tschermak-Seysenegg. R. **100**, 438
Kristallisator, nach Kristallgröße trennend, Svanoe. R. **101**, 328
Kristallisatoren mit Vakuum und mechanische, Seavoy u. a. R. **101**, 236
Kunstharz, Filmbeständigkeit ihrer Überzüge. Beschleunigte Beständigkeitsprüfung, Young u. a. R. **100**, 309
— s. a. Harz, synthetisches
Kunstharze, Bildung aus Schiffschen Basen: Beschaffenheit von Sulfonamidharzen, Scheele und Steinke. O. **100**, 361
— Chemismus, Wesen und Eigenschaften, Wagner. B. **101**, 331
— für optische Linsen, A. R. **101**, 108
— im Flugzeugbau, Johnson; Haunt. R. **100**, 443
— Reaktionen zwischen Amin und Aldehydharzen, Scheiber. S. R. **101**, 87
— thermoplastische, Delmonte. R. **101**, 108
— Verhalten gegenüber Chemikalien, Kline u. a. R. **101**, 237
— Weichmacher für Zelluloseesterkunstharze, Gloor u. a. R. **100**, 443
Kunstharzpreßstoff für Gewinde, Herstellgenauigkeit, Mehdorn. R. **101**, 329
Kunstharzpulver, Trocknung, A. R. **101**, 237
Kunstharzzähne, Massenherstellung, Justi. R. **101**, 237
Kunststoff-Filtertücher, Foulon. R. **101**, 328
Kunststoff-Folien, Dehnbarheit, Fischer u. a. R. **101**, 108
Kunststoffe als Rohstoffe in der Klebstoffindustrie, Petz. R. **101**, 329
— Chemie, Dreher. B. **101**, 109
— Fortschritte in Verarbeitung und Anwendung, Mienes. R. **101**, 329
— Kriechstrom-Problem, Pfestorf u. a. R. **101**, 237
— Oberflächenströme, Vieweg u. a. R. **101**, 329
— spanabhebende Bearbeitung, Jahn. R. **101**, 329
— s. a. Igelit; Polyvinylchlorid; Preßmassen
Kunststoffpreßmassen, neue, Yarsley. R. **100**, 444
Kupferpulver, Verlauf der Frittungsvorgänge, Hampel. R. **100**, 308

Lacke, Aminoharzlacke, Auten. R. **100**, 443
Lackfilm-Versager, Ursachen, Wistring. R. **100**, 443
Lackierung. Oberflächenschutz und Veredlung durch organische Werkstoffe, Burmeister. R. **101**, 106
Lacktrocknung durch ultrarotes Licht, Mc Loud. R. **100**, 443
Laktoflavin, photodynamische Wirkung, Boehm. R. **101**, 100
Laktoglobulin, Löslichkeit, Grönwall. R. **101**, 323
Latex, wasserlösliche und unlösliche Beschleuniger, Abernathy. R. **101**, 232
Leben, organisches, und Physik, Jordan. B. **100**, 176
Lebertran, Zerstörung des Vitamins A. Verhältnis zur Peroxydbildung, Simons u. a. R. **101**, 235
Lederindustrie, Herstellung eines kalk- und säurebeständigen Emulgators, Rieß. R. **101**, 231
Leinölfilme, Durchlässigkeit, Adsorption und Löslichkeit, Payne. R. **101**, 234
Leitfähigkeit verdünnter Seifenlösungen, Konzentrationsabhängigkeit, Ekwall. O. **101**, 135
Leptonen, protoplasmatische, Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Orientierung durch Zentrifugieren, Pfeiffer. O. **100**, 254
Leptospiren, Biologie, besonders die wachstumregulierenden Faktoren, Zironi u. a. R. **101**, 102
Lichtdurchlässigkeit, atmosphärische, Schwankungen, Jensen. R. **100**, 306

Lichtlähmung und Lichtbleichung bei Wasserpflanzen, Montfort. R. **100**, 439
Lichtqualität, Bedeutung für Wachstum und Stoffproduktion planktonischer Meeresdiatomeen, Baatz. R. **101**, 100
Liköre, Verdickung durch Stärkesirup, Luckow. R. **101**, 107
Linsen, optische, aus Kunstharzen, A. R. **101**, 108
Luft, künstlich ionisierte, als biologisch-medizinischer Faktor, Krebs. R. **101**, 230
— s. a. Atmosphäre
Luftelektrische Messungen: Zählung der Kondensationskerne, Israël u. a. R. **101**, 230
Luftgehalt filmbildender organischer Flüssigkeiten, Manegold und Peters. O. **101**, 1
Luminiszenzanalyse und Sedimentpetrographie, Wetzel. R. **101**, 324

Magen- und Duodenalstörungen, Zusammenhang mit der Bleivergiftung, Bary u. a. R. **101**, 227
Magengeschwür, Behandlung mit Atropin und Eisen, Henszelmann. R. **101**, 224
Magensäure, Prüfung von Hyperaziditätsmitteln, Müller u. a. R. **101**, 107
Magnesiazemente mit Hydroxydgelen. Vouznazos. R. **100**, 170
Magnetismus s. Gesteins-M.
Mahlung s. Feinst-M.
Makromolekulare Chemie und Kolloidik, Staudinger. R. **101**, 221
— Stoffe in Natur und Technik, Houwink. R. **101**, 109
Maul- und Klauenseuche, Aktivimmunisierung als kolloidchemischer Vorgang, Langenbeck. O. **101**, 313
Mazeransenzym, Anreicherung, Blinc. O. **101**, 126
Meerwasserkerne, experimentelle Untersuchung, Köhler. R. **101**, 230
Meningokokken, Dauerkulturen, Blaurock. R. **101**, 102
Merkaptan, Einfluß von Löslichkeitsverbesserern auf ihre Extraktion, Yabroff u. a. R. **101**, 327
Mesophyll-Interzellularen, Auskleidung, Frey-Wyssling u. a. R. **101**, 100
Metallabscheidung, elektrolytische, in ihrer Bedeutung für die Oberflächenveredlung von Metallen, Müller. R. **100**, 172
Metalle, Diffusion von Gasen, Fast. R. **100**, 171
— einfache Bestimmung der Diffusionskonstante, van Liempt. R. **100**, 172
— Einfluß der Kolloide bei der elektrolytischen Abscheidung an der Kathode, Müller. O. **100**, 159
— feinverteilte auf Trägersubstanz, allotrope Umwandlung, Fricke u. a. R. **101**, 230
— Veränderung des Feinbaus der Oberfläche durch den Verschleißvorgang, Kohlhaas. R. **100**, 172
Metallhydroxydlösung—Zellulosefaser in Reaktion: Röntgenoptische Untersuchung der Gitterumwandlungen an faseriger Hydratzellulose, Schramek und Succolowsky. O. **100**, 299
Metallschichten, Aufbau, untersucht mittels Übermikroskop und Elektroneninterferenzen, Haß. O. **100**, 230
Metastasen, physikalisch-chemische, Ostwald. O. **100**, 2
Methylenblau und Cholinesterase, Rentz. R. **101**, 223
Mikroskop s. Elektronenmikroskop; Übermikroskop
Mikroskopische Schnitte, sehr dicke, neues Einschlußmittel, Aurell. R. **101**, 104
Milz, kolloid-osmotischer Druck des Depotserums, Goreczky u. a. R. **100**, 439
Mineralogie und Kristallchemie, Lehrbuch, Niggli. B. **101**, 238
Most. Süßmost und Verfahren seiner Herstellung, Eckstein. R. **101**, 106
Muskel. Monodisperse Myosinlösungen, Schramm und Weber. O. **100**, 242
— s. a. Insektenmuskel
Muskelermüdung und Nebenniere, Verzár. R. **101**, 228
Muskelfaser, quergestreifte Beugungsspektra und Feinstruktur, Buchthal und Knappeis. R. **100**, 307
— — Feinstruktur und Funktion, Buchthal. R. **100**, 307
Muzin, Verhalten, und Azidität des Magensaftes beim Menschen in Beziehung zum Lebensalter, Gigante. R. **101**, 100
Myosinlösungen, monodisperse, Schramm und Weber. O. **100**, 242

Naturwissenschaft, Wandlungen in den Grundlagen, Heisenberg. B. **100**, 444
Nephritis, akute und chronische, Kapillarpermeabilität, Sarre u. a. R. **101**, 228
Nickelhydroxyd, kolloides, Feitknecht, Signer und Berger. O. **101**, 12
Nitroparaffine. Neue Synthetica für synthetische Zwecke, Gabriel. R. **101**, 235
Nitrozellulose, Kullgren. R. **100**, 175
Nitrozellulosefäden, isotrope, Deformation und Orientierung: Doppelbrechung gequollener und imbibierter Fäden, Kruyt, Vermaas und Hermans. O. **100**, 111
Nitrozellulosen aus Holz, anomale Viskositätszahlen, Staudinger u. a. R. **101**, 233
Nukleinsäuren, enzymatischer Abbau und Struktur, Fischer. R. **101**, 227

Oberflächenaktivität von Saponinen, Bestimmung, Ruyssen. O. **101**, 170
Oberflächenspannung und Oberflächenenergie des gesättigten Dampfes, Barbulescu. O. **101**, 161
— und Struktur von Glasschmelzen, Zusammenhänge, Dietzel. O. **100**, 368
— von Gläsern, Glasuren und Emails, praktische Bedeutung und Berechnung, Dietzel. R. **100**, 173
Oberflächenströme auf Kunststoffen, Vieweg u. a. R. **101**, 329
Oberflächenvorgänge beim Übergang der Silberhalogenide ineinander, Schwab. O. **101**, 204

Öle, aromatische synthetische, und Pseudopolymere als Nebenprodukte der Steinkohle, Carmody u. a. R. **101**, 327
— Einfluß von Harzen auf das Kochen, Shuey. R. **101**, 327
— trocknende, polymerisierende, Molekulardestillation, Morse. R. **100**, 442
— — und Harze. Konstitution des Gels aus trocknendem Öl; auf die ungesättigte C=C-Bindung bezügliche Reaktion; UV-Absorption von Estern der Säuren trocknender Öle, Bradley u. a. R. **101**, 234, 327
— s. a. Leinöl; Schmieröl; Sojabohnenöl
Oleine und Reinheitsprüfung von Fettsäuren. Adsorptionstrennung auf dem Fettgebiet, Kaufmann. R. **100**, 170
Oligodynamische Wirkung und radioaktives Cu, Mazia u. a. R. **101**, 226
Optisches Drehungsvermögen des Crocins in echter und in kolloider Lösung, Kuhn und Löw. O. **100**, 136
Oydfilme, thermisch erzeugte, bei Al, Mahl. O. **100**, 219

Papier. Verfahren zum Messen des zwischen einer Flüssigkeitsoberfläche und einer Faser gebildeten Kontaktwinkels sowie Beziehung zur Bestimmung der Durchmesser der Papierporen für das Quellvermögen der Fasern, Foote. R. **100**, 173
Papierfabriken, Ursache der Schleimbildung, Malm. R. **100**, 173
Pappe s. Dachpappe
Paraffine s. Nitroparaffine
Pektinlösungen, Viskosität und Beziehung zur Gelierkraft, Malsch. R. **101**, 328
Pektinsäureverteilung in Baumwollfasern, Nickerson u. a. R. **100**, 442
Peptidasen: d-Peptidspaltung durch Enzympräparate aus wachsenden Keimpflanzen. „d-Peptidase" im menschlichen Organismus. R. **101**, 325
d-Peptidasen in Seren, Spezifität, Albers. R. **101**, 325
Peptidasen, tierische, Maschmann. R. **101**, 224, 324, 325
Peptide. Trennung des die *l*- und d, *l*-Peptidspaltung bewirkenden Enzyms, Bayerle u. a. R. **100**, 440
Permeabilität der Zelle unter Einfluß von γ-Strahlen, Petrová. R. **101**, 223
— von Gentiana cruciata unter Ionenwirkung, Bogen. R. **100**, 439
— von Pflanzengewebe für Thiochrom, Schopfer. R. **101**, 223
— s. a. Semipermeabilität, Zellpermeabilität
Permeabilitätsreihen, spezifische, in der Biologie, Höfler. R. **101**, 104
Permeation von Edelgasen durch verschiedene organische Folien und Zusammenhang mit der Wasserdurchlässigkeit, Müller. O. **100**, 355
Pflanzengewebe, Beziehungen zwischen Wassereintritt und Oxybiosen, Brauner und Hasman. R. **100**, 307
Pflanzenkolloide: Säurehydrolyse jodkolorimetrisch differenzierter Stärkesubstanzen, Samec und Dermelj. O. **101**, 123
Pflanzenschutzmittel auf Grundlage von Erdölkohlenwasserstoffen, Nikotin, Pyrethrum usw. vom kolloidchemischen Standpunkt aus, Waeser. R. **100**, 309
Pflanzenzellen, lebende, Lichteinfluß auf Wassereintritt und -ausscheidung, Brauner. R. **100**, 307
Phagenprotein, Einwirkung von Sublimat, Moriyama u. a. R. **101**, 103
Phenol-Wasser, Gleichgewichte, Antonoff u. a. R. **101**, 221
Phosphatoberflächenschichten auf Flußstahl, Adsorptionsvermögen und Plastizität, Wüstefeld. O. **101**, 82
Photographie, Herscheleffekt, Hautot u. a. R. **101**, 231
— und Kolloidchemie, Lüppo-Cramer. O. **100**, 98
Photographisches Papier, Gasgestalten, Liesegang. O. **100**, 65
Physik und Geheimnis des organischen Lebens, Jordan. B. **100**, 176
Physiologie des Menschen, Landois' Lehrbuch, Rosemann. B. **101**, 111
Physiologisches Praktikum, Abderhalden. B. **101**, 111
Plastische Stoffe, eiweißhaltige, aus Sojabohnenprodukten. Einfluß von Phenolharzen auf Eiweißmaterial, Brother u. a. R. **101**, 237
Plastizitätsmessung von Buna S mit dem Williams-Apparat, A. R. **101**, 238
Platinmetalle, Technik, Ruthardt. R. **100**, 308
Polarisationsoptische Versuche mit Bienenwachs, Schmidt. O. **100**, 140
Polybutylen, kautschukähnliche Eigenschaften, Sparks u. a. R. **101**, 105
Polymerer Zustand, reversibler, von N—N'-diäthylpseudoisozyaninsalzen, eine daraus entstehende kristallinische Modifikation, Hoppe. O. **101**, 300
Polymerisation von Styrol in schwerem Alkohol, Yosida u. a. R. **100**, 444
Polysaccharid, wasserlösliches, aus Lärchenholz, Sedimentations- und Diffusionsmessungen, Mosimann und Svedberg. O. **100**, 99
Polyvinylchlorid zur Herstellung von Ventilen, Klant. R. **101**, 329
Praktikum, physiologisches, Abderhalden. B. **101**, 111
Preß- und Spritzwerkzeuge, Auswerfer-Einrichtungen, Weprek. R. **101**, 237
Preßformenbau, Werkstoffsparen, Weprek. R. **101**, 329
Preßmassen, Vorwärmen, Brandenburger. R. **101**, 329
Proteine, bestimmender Einfluß ihrer Organisation auf ihr Reaktionsvermögen, Gustavsson. R. **101**, 232
— die den enzymatischen Abbau begleitende Kontraktion, Linderstrøm-Lang. R. **101**, 224
— in den Chloroplasten und im Zytoplasma des Spinatblattes, Noack u. a. R. **101**, 326
Prothrombin und Thrombin, Astrup u. a. R. **101**, 227
Protoplasma, spezifische Permeabilitätsreihen, Höfler. R. **101**, 104
— Systrophe, Lanz. R. **101**, 229
— und Vakuolen der Cladaphorazelle, Lanz. R. **101**, 104

Protoplasmatische Leptonen, Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Orientierung durch Zentrifugieren, Pfeiffer. O. **100**, 254
Pseudoisozyaninsalze in reversibel polymerem Zustand, eine daraus entstehende kristalline Modifikation, Hoppe. O. **101**, 300
Pteridophyten, Lebensnotwendigkeit des Al, Tauböck. R. **101**, 228

Quarz, Bestimmung in kleinkörnigen Mineralgemengen, Jung. R. **101**, 222
— Wirkung von Katalysatoren auf seine Umwandlung in Cristobalit und Tridymit, Taylor u. a. R. **100**, 306
Quarzglas, optische Durchlässigkeit, Schraub. R. **101**, 230
Quarzkristalle, Herstellung für technische Zwecke, Vormer. R. **100**, 307
Quellung und Doppelbrechung der Kartoffelstärkekörner, Speich. R. **100**, 305
Quellungseffekt permeierender Anelektrolyte: Ionenwirkung auf die Permeabilität von Gentiana crucíata, Bogen. R. **100**, 439
Quellungsmechanismus und Struktur der Stärkekörner, Höppler. O. **101**, 305

Radioaktives Kupfer und Mechanismus der oligodynamischen Wirkung, Mazia u. a. R. **101**, 226
Radiumvergiftungen, physikalische Diagnostik. Einrichtung einer Untersuchungsstelle, Rajewsky. R. **101**, 225
Reduktion von SO_2, Chemie, Lepsoe. R. **101**, 98
Reibung, innere, von Flüssigkeiten, Zweiphasendiagramme, Trautz. O. **100**, 405
— und Verschleiß von Metallen, Veränderungen des Feinbaus der Oberfläche, Kohlhaas. R. **100**, 172
— s. a. Gleitreibung
Ringerlösung, Bedeutung für das Speicheldrüsengewebe, Brock. R. **101**, 226
Roggensorten, Backfähigkeit, Pelshenke. R. **101**, 106
Röntgenoptische Untersuchung der Gitterumwandlungen an faseriger Hydratzellulose, Schramek und Succolowsky. O. **100**, 299
Röntgenstrahl-Interferenzen, v. Laue. B. **101**, 330
Röntgenverfahren zur Bestimmung des Diffusionsgrades im festen Zustand, Du Mond u. a. R. **100**, 172
Ruhrbazillus, giftige Antigene, Prigge u. a. R. **101**, 101

Saccharoselösungen, Technik der Keimbildung und Kristallisation, Brieghel-Müller. O. **101**, 174
Salzstättenbildung, Beobachtungen am Ssiwasch, Putzer. R. **101**, 223
Saponine, Bestimmung der Oberflächenaktivität, Ruyssen. O. **101**, 170
Schallabsorption durch komprimierbare Wandbeläge, Theorie, Kosten u. a. R. **100**, 444
— wandbedeckender poröser Kautschukschichten und Gummibeläge, Messung, Kosten u. a. R. **100**, 444
Schamotte. Totale Zerstörung von Wannenbodensteinen durch geringe Verunreinigung, Jebsen-M. R. **101**, 231
Schaum s. Zerschäumung
Schaumflotation, Konzentration, de Witt. R. **101**, 104
Schleimbildung in Papierfabriken, Ursache, Malm. R. **100**, 173
Schlichten von Azetatseide mit Leinölemulsionen, Sauer und Geldmacher. O. **100**, 425
Schmelzen und Erstarren, Gleichgewicht und Keimbildung, Dehlinger. R. **100**, 306
Schmelzvorgang bei nichtpolaren Kristallen, Stranski. R. **101**, 324
Schmidt, Hans, zum 60. Geburtstag. N. **100**, 312
Schmieröle, Desorption der Oberflächenschmelzen, Tabor. R. **101**, 221
Schmierzustand in der Grenzreibung, Heidebroek. R. **100**, 309
Schwefeldioxyd, Chemie seiner Reduktion, Lepsoe. R. **101**, 98
Sedimentation im Laboratorium, Ward. R. **101**, 236
Sedimentations- und Diffusionsmessungen am wasserlöslichen Polysaccharid aus Lärchenholz, Mosimann und Svedberg. O. **100**, 99
Sedimentpetrographie und Lumineszenzanalyse, Wetzel. R. **101**, 324
Seifen s. Invertseifen
Seifenlösungen, verdünnte; Konstitution: Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit, Ekwall. O. **101**, 135
Semipermeabilität, Jung. R. **101**, 221
Sera, antidiphtherische und normale, peptische Proteolyse der Eiweißfraktionen, Modern u. a. R. **100**, 441
— proteolysierte, und ihre Proteinfraktionen, Elektrodialyse, Modern u. a. R. **100**, 441
Serum, kolloidchemische Eigenschaften, Wunderly. R. **101**, 228
Silberhalogenide, Oberflächenvorgänge beim Übergang ineinander, Schwab. O. **101**, 204
Silikose der Elbsandsteinarbeiter, Verlauf und Besonderheiten des Röntgenbildes, Röhrl. R. **101**, 226
Silizium, Chemie, Schwarz. R. **100**, 170
Sojabohnenöl, Eigenschaften der Mischungen mit Lösungsmitteln, Johnstone u. a. R. **101**, 235
Sole mit blättchenförmigen Teilchen. Kolloides Nickelhydroxyd, Feitknecht, Signer und Berger. O. **101**, 12
Spaltöffnungen, Bewegungsmechanik, Vaihinger. R. **101**, 229
— und Streckenwachstum, Erklärung der Beweglichkeit und pharmakognostische Ausblicke, Ziegenspeck. R. **101**, 100
— von Polypodium vulgare in verschiedenen Entwicklungsstadien, Reuter. R. **101**, 229
Speichel, Beziehungen zwischen epidemiologischem und meteorologischem Geschehen, Bortels. R. **101**, 102
— Gewinnung, Wirkung und Herkunft der keimschädigenden Stoffe („Bakterionoxine") im Mundspeichel, Knorr. R. **101**, 101
Speicheldrüse, Bedeutung der Ringerlösung, Brock. R. **101**, 226
Sperma, menschliches, Besitz antibakterieller Schutzstoffe? Dold u. a. R. **101**, 101
Spinnen s. Trockenspinnen

Stahl. Adsorptionsvermögen und Plastizität von Phosphatoberflächenschichten auf Flußstahl, Wüstefeld. O. **101**, 82
— Entkohlung und anderes, Snoek. R. **100**, 172
Stärke, chemische Vorgänge bei der Verkleisterung, Lepeschkin. O. **101**, 196
— s. a. Kartoffelstärke
Stärkekörner, Struktur und Quellungsmechanismus, Höppler. O. **101**, 305
Stärkesirup zur Verdickung von Likören, Buckow. R. **101**, 107
Stärkesubstanzen, jodkolorimetrisch differenziert, Säurehydrolyse. Samec und Dermelj. O. **101**, 123
Staub in der Industrie der Steine und Erden, Haß u. a. B. **101**, 332
Staub- und Kernbeimengungen der Luft, Verfahren und Geräte zu ihrer Bestimmung, Grundmann. B. **101**, 332
Staubmessungen im Taunus, Wallert. R. **101**, 327
Steinkohle, Nebenprodukte: Pseudopolymere und synthetische aromatische Öle, Carmody u. a. R. **101**, 327
Steinsalz und Sylvin, Uran- und Radiumgehalt, Kemény. R. **101**, 324
Sterne und Sternsysteme, Becker. B. **101**, 331
Stöchiometrische Aufgabensammlung, Bahrdt. B. **101**, 330
Stoffwechsel in der Zelle, Bedeutung der Zellstruktur, Nilsson. R. **101**, 103
— Kohlehydrat- und Kaliumstoffwechsel und Wirkung der Nebennierenrinde, Druckrey. R. **101**, 227
Strahlen. Einfluß der γ-Strahlen auf die Permeabilität der Zelle, Petrová. R. **101**, 223
— ultraviolette, Meyer u. a. B. **101**, 109
α-Strahlenempfindlichkeit von Kern und Plasma, Petrová. R. **101**, 104
Strömungsdoppelbrechungs-Trommel von Signer zur Beobachtung von Koagulationserscheinungen, Frey-Wyssling und Weber. O. **101**, 199
Strömungswiderstände poröser keramischer Werkstoffe, Gerdien. R. **100**, 437
Struktur, submikroskopische, des Zytoplasmas, Frey-Wyssling. R. **101**, 99
— und Chemie der Wollfaser, Elöd, Nowotny und Zahn. O. **100**, 283
— und Quellungsmechanismus der Stärkekörner, Höppler. O. **101**, 305
Styrol, Polymerisation in schwerem Alkohol, Yosida u. a. R. **100**, 444
Sublimat, Wirkungsweise gegenüber Phagenprotein, Moriyama u. a. R. **101**, 103
Sulfanilamid-Derivate (Sulfapyridin), Wirkungsmechanismus, Lajos. R. **100**, 440
Suspensionen feiner Teilchen in organischen Flüssigkeiten, Bloomquist u. a. R. **101**, 99
— konzentrierte, Vibrationsviskosimetrische Messungen, Erbring und Broese. O. **100**, 332

Tabakmosaikvirus, Präzipitinreaktion mit Kaninchen- und Schweineantiserum, Schramm u. a. R. **101**, 226
— radiophosphorhaltiger, Phosphoraustausch mit Na_3PO_4, Schramm u. a. R. **101**, 227
Tag-Nacht-Rhythmik menschlicher Körperfunktionen, Menzel. R. **101**, 227
Teere und Bitumina, Anwendung der Adsorptionstechnik, Carlsohn u. a. R. **100**, 173
Teilchengröße von Hochpolymeren, viskosimetrische Charakterisierung, Matthes. R. **100**, 171
Teilchenzahl, Bestimmung durch Strömungsmethode, Laguarta. O. **101**, 165
Thrombin s. Prothrombin
Titansulfatlösungen, Messungen des Brechungsindex und der Zähigkeit, Hixson u. a. R. **101**, 99
Titration. Potentiometrische Mikrotitrationen in ungepufferten Lösungen, Kunst u. a. R. **101**, 323
Titrationen, konduktometrische, verdünnter Lösungen, Kunst u. a. R. **101**, 323
Tonerde s. Fasertonerde
Toxikologische Analyse durch Elektrodialyse, Maricq u. a. R. **100**, 437
Trennung durch Adsorption, Hassler. R. **101**, 98
— elektrostatische, fester Körper, Fraas u. a. R. **101**, 236
— und Fraktionierung kolloider Systeme, Hauser u. a. R. **101**, 99
Trockenbatterien, Herstellung, Drotschmann. R. **101**, 105
Trockenspinnen von Viskose, Hoffmann. R. **100**, 173
Trocknung, Fortschritte, Anonym. R. **100**, 174
— in Vakuumgefäßen mit Kieselgelen, Wachter. R. **100**, 442
— quellender Substanzen in Zerstäubungs-Trocknungsverfahren, Ladisch. R. **101**, 107
— von Kunstharzpulvern, Anonym. R. **101**, 237
— von Lack durch ultrarotes Licht, Mc Loud. R. **100**, 443
Trocknungscharakteristik von Zylindern aus regeneriertem Zellstoff, Hawkins u. a. R. **101**, 233
Trypsin, Wirkung von Ca- und anderen Ionen auf die autokatalytische Bildung aus Trypsinogen, McDonald u. a. R. **101**, 226

Übermikroskop und Elektroneninterferenzen zur Untersuchung des Aufbaues aufgedampfter Metallschichten, Haß. O. **100**, 230
— s. a. Elektronenmikroskop
Übermikroskopische Abbildung bei höheren Drucken, Ruska. O. **100**, 212
Ultraviolett-Absorption von Estern der Säuren trocknender Öle, Bradley u. a. R. **101**, 327
Ultrazentrifugen-Modell ohne Beobachtungssystem. Anwendung auf die Bestimmung der Größe einiger biologischer Arten, Lépine. R. **101**, 222
Uran- und Radiumgehalt von Steinsalz und Sylvin, Kemény. R. **101**, 324

Vaseline, polarisationsmikroskopische Versuche, Ziegenspeck. R. **101**, 235
Ventile aus Polyvinylchlorid, konstruktive Entwicklung, Klant. R. **101**, 329
Verdauungsfermente, Einfluß hoher komprimierender Drucke auf ihre Wirkung, Benthaus. R. **100**, 441
Verfahrenstechnik. B. **101**, 109
Verpackung für Gefrierdauerwaren, Prüfung, Kaeß. R. **101**, 233
— von Lebensmitteln durch Zellglas, Weingand. R. **101**, 236
Verwundung bei Spirogyra, Ausbreitung der Viskositätsverminderung, Umrath. R. **101**, 229
Virus. Anreicherung des Lapine-Virus durch Zerschäumung, Weineck. O. **100**, 403

Virusproteine, Wirkung oberflächenaktiver Verbindungen, Pfankuch u. a. R. **100**, 440
Viskose, Trockenspinnen, Hoffmann. R. **100**, 173
Viskosimetrische Charakterisierung der Teilchengröße von Hochpolymeren, Matthes. R. **100**, 171
Viskosität der Kolloide, Philippoff. B. **100**, 175
— und Selbstdiffusionskoeffizient einatomiger Flüssigkeiten, Schäfer. O. **100**, 313
— Vibrationsviskosimetrische Messungen an konzentrierten Suspensionen, Erbring und Broese. O. **100**, 332
— von Mischungen linearer hochpolymerer Substanzen, Broser und Krüger. O. **100**, 327
— von Pektinlösungen und Beziehung zur Gelierkraft, Malsch. R. **101**, 328
— Wirkung der Aggregation (Mizellbildung) auf ihre Höhe, Philippoff. O. **100**, 320
Viskositätszahlen, anomale, von Nitrozellulosen aus Holz, Staudinger u. a. R. **101**, 233
Vitaide, Veränderung des Molekulargewichts unter Einfluß des Wassergehalts des Protoplasmas und dem des Lichtes, Lepeschkin. R. **101**, 229
Vitamin s. Wachstumsvitamin

Wachs s. Bienenwachs
Wachstum regulierende Faktoren der Leptospiren, Zironi u. a. R. **101**, 102
Wachstumsform, rugose, und Zerfallsphänomen bei Pseud. pyocyanea, Fiala. R. **101**, 102
Wachstumsvitamin B (Laktoflavin) und seine Derivate Lumiflavin und Lumichrom, zellphysiologische Untersuchungen, Schopfer. R. **100**, 308
Wannenbodensteine, totale Zerstörung durch geringe Verunreinigung, Jebsen-M., H. R. **101**, 231
Wasser, Entkieselung mit Verbindungen der Erdalkalien, Ufer. R. **100**, 174
— Verwendung heiß entkieselten und heiß mit Wofatit enthärteten, zur Speisung von Höchstdruckkesseln, Wesly. R. **101**, 107
Wasserdampf, Kondensation und Sublimation bei tiefen Temperaturen, Regener. R. **100**, 439
Wassereintritt und -ausscheidung in lebenden Pflanzenzellen, Lichteinfluß, Brauner. R. **100**, 307
— und Oxybiosen in lebenden Pflanzengeweben, Brauner und Hasman. R. **100**, 307
Wasserenthärtung, kalte, nach dem Kalk-Soda-Verfahren: Versuche mit Spaulding-Abscheidern, Applebaum. R. **101**, 236
Wasserhaushalt von Gramineen und Cyperaceen, Rouschal. R. **100**, 439
Wasserpflanzen, Lichtlähmung und Lichtbleichung, Montfort. R. **100**, 439
Wasserschichten, dünne, Tschapek. O. **101**, 209
Weichmacher für Zelluloseesterkunstharze, Gloor u. a. R. **100**, 443
Weinfiltration, Geschichte, v. Bassermann. R. **101**, 106
Whisky, schottischer, Valaer. R. **101**, 235
Wolle, Färben mit Alizarin, Theorie, Haller. O. **100**, 121
— mikroskopischer Feinbau, Reumuth. R. **101**, 233
Wollfaser, Struktur und Chemie, Elöd, Nowotny und Zahn. O. **100**, 283

Zähne aus Kunstharz, Massenherstellung, Justi. R. **101**, 237
Zechstein, mittlerer, in Thüringen, Beobachtung an Gesteinen (Hauptdolomit und grauer Salzton), Linck. R. **101**, 223
Zelle, Bedeutung der Struktur für den harmonischen Verlauf des Stoffwechsels, Nilsson. R. **101**, 103
— Einfluß der γ-Strahlen auf ihre Permeabilität, Petrová. R. **101**, 223
Zellen. Auskleidung der Mesophyll-Interzellularen, Frey-Wyssling u. a. R. **101**, 100
— und Gewebeforschung, neue Fundamente, Kramer. R. **101**, 228
— s. a. Pflanzenzellen
Zellglas als Verpackungsmaterial in der Lebensmittelindustrie, Weingand. R. **101**, 236
Zellmorphologie, Ergebnisse und Aufgaben, Küster. B. **101**, 240
Zellpermeabilität und Diffusion durch die Öl—Wasser-Oberfläche, Danielli. R. **101**, 226
Zellstoffzylinder, Trocknungscharakteristik, Hawkins u. a. R. **101**, 233
Zellsubstanzen, gerinnungsaktive, Widenbauer u. a. R. **101**, 224
Zellulose. Karboxylgehalt von Faser- und Holzzellulosen, Husemann u. a. R. **101**, 234
— s. a. Hydratzellulose
Zellulosefaser, Elektronenmikroskopie, Bemerkung zur Diskussion, Frey-Wyssling. O. **100**, 304. Entgegnung, Wergin. O. **100**, 436
Zellulosefasern, Verhalten im Elektronenmikroskop, Hamann. O. **100**, 248
Zellulosezersetzung durch einige Cytophaga-Arten Wirkung von Glukose, Fåhraeus. R. **101**, 102
Zemente, neuere Ergebnisse, Eitel. R. **100**, 172
— s. a. Magnesiazement
Zementherstellung, moderne, und Flotation, Engelhart. R. **101**, 104
Zerschäumung, partiell zerschäumbarer Lösungen, Konzentrationsfunktionen, Breitner. O. **100**, 335; **101**, 31
— zur Anreicherung des Lapine-Virus, Weineck. O. **100**, 403
Zerteilungen, feinste, und technische Anwendungen, Auerbach. R. **100**, 175
Zinkoxyd und Chrom(III)oxyd, Veränderungen der Eigenschaften im Verlaufe ihrer gegenseitigen Vereinigung, Hüttig und Theimer. O. **100**, 162
Zinküberzüge, Haftfestigkeit, Bablik u. a. R. **100**, 171
Zucker und Zellulose, Einfluß der Feinstmahlung auf die Lösungs- bzw. Benetzungswärme, Bachmann. N. **101**, 112
— s. a. Saccharose
Zytoplasma der Spermatozyten von Lithobius forficatus L., polarisationsoptische Analyse, Monné. R. **100**, 308
— submikroskopische Struktur, Frey-Wyssling. R. **101**, 99

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Dezember 1942

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der „September-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Hoepfner, Helmut, Dipl.-Chemiker, Hamburg 39, Sierichstraße 84, I.

Tagesnachrichten

Aachen. apl. Prof. Dr. E. Jenckel, Technische Hochschule Aachen, wurde zum a. o. Prof. für physikalische Chemie ernannt.

Berlin. Dr.-Ing. F. Hassler wurde beauftragt, an der Technischen Hochschule die Geschichte der Technik in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Prof. Dr. Kurt Leschewski, außerplanmäßiger Professor für anorganische und analytische Chemie an der Technischen Hochschule Berlin, Regierungsrat an der Chemisch-Technischen Reichsanstalt, verstarb am 31. Oktober im Alter von 49 Jahren.

Dozent Dr. phil. habil. E. Schröer, Universität Berlin, wurde zum apl. Prof. für physikalische Chemie ernannt.

Dr. rer. nat. habil. H. A. Weidlich, Heidelberg, Dozent für organische Chemie, wurde zum Leiter der Chemischen Abteilung des Allgemeinen Instituts gegen die Geschwulstkrankheiten im Rudolf-Virchow-Krankenhaus, Berlin, als Nachfolger von Prof. Dr. Lettré ernannt.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Breslau. Dozent Dr. phil. habil. P.-L. Günther, Technische Hochschule Breslau, wurde zum apl. Prof. für anorganische Chemie ernannt.

Danzig. Dozent Dr. phil. habil. H. Engel, Technische Hochschule Danzig, wurde zum apl. Prof. für Pflanzenernährungslehre und Mikrobiologie ernannt.

Dresden. Dr.-Ing. H. Ude wurde beauftragt, in der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Hochschule die Werkstoffprüfung in Vorlesung und Übungen zu vertreten.

Frankfurt a. M. Die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft wurde dem Geh. Medizinalrat Prof. Dr. Richard Otto, Direktor des Staatlichen Instituts für experimentelle Therapie und des Forschungsinstituts für Chemotherapie in Frankfurt a. M., ordentlichem Honorarprofessor an der Universität, anläßlich der Vollendung seines 70. Lebensjahres verliehen.

Gießen. Dozent Dr. K. Neumann, Gießen, wurde zum o. Prof. für physikalische Chemie ernannt.

Halle. Prof. emer. Dr. med. Paul Schmidt beging kürzlich seinen 70. Geburtstag und erhielt die Goethe-Medaille. Prof. Schmidt war einer der ersten Serologen, die immunchemische Niederschlagsreaktionen (z. B. des liquor cerebrospinalis) ultramikroskopisch untersuchten.

Hamburg. Den 75. Geburtstag konnte am 20. November d. J. der langjährige Direktor der Chemischen Abteilung des Tropeninstituts, Prof. Dr. med. h. c. Gustav Giemsa, feiern.

Jena. Dozent Dr. phil. nat. habil. H. Martin, Regierungsrat an der Reichsanstalt für Erdbebenforschung, wurde zum apl. Prof. für physikalische Chemie an der Universität Jena ernannt.

Königsberg. Dozent Dr. phil. habil. Günther Mönch, ist zum apl. Prof. für Physik an der Universität ernannt worden.

Leipzig. apl. Prof. Dr. Th. Boehm, Universität Berlin, wurde beauftragt, vertretungsweise den Lehrstuhl für pharmazeutische Chemie an der Universität Leipzig wahrzunehmen.

München. Dr. phil. W. Meißner, o. Prof. für Technische Physik der Technischen Hochschule München, feierte am 16. Dez. seinen 60. Geburtstag.

Dozent Dr.-Ing. habil. W. Siedel, Technische Hochschule, München, wurde zum apl. Prof. für organische Chemie ernannt.

Posen. Dozent Dr. Herbert Mayer ist zum o. Prof. für Experimentalphysik an der Universität ernannt worden.

Prag. Dr. G. F. Hüttig, o. Prof. und Direktor des Institutes für anorganische und analytische Chemie an der Deutschen Techn. Hochschule Prag, wurde zusäztlich zum Honorarprofessor für die gleichen Fächer an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Deutschen Karls-Universität Prag ernannt.

Apl. Prof. Dr. Robert Klement, Universität Prag, wurde zum a. o. Prof. für anorganische Chemie ernannt.

Dozent Dr. H. Truttwin, Wien, wurde zum Dozenten für anorganisch-chemische Technologie an die Technische Hochschule berufen.

Rostock. Als Fliegerhauptingenieur fand Dozent Dr. phil. habil. Heinrich Becker, erster Assistent am Physikalischen Institut der Universität, den Heldentod.

Straßburg. Dozent Dr. C. F. Freiherr von Weizsäcker, Max-Planck-Institut der KWG., Berlin-Dahlem, wurde mit der Wahrnehmung des Lehrstuhls für theoretische Physik an der Reichshochschule Straßburg beauftragt.

Wien. Prof. i. R. Dr. A. Klemenc, Universität Wien, wurde zum Dozenten neuer Ordnung für Chemie ernannt.

Dozent Dr. F. Sekera, Wien, Hochschule für Bodenkultur, wurde zum o. Prof. für Pflanzenernährung und Bodenbiologie ernannt.

Demnächst beginnt zu erscheinen:

FORTSCHRITTE
DER
PHYSIKALISCHEN CHEMIE

herausgegeben von

Dr. P. Harteck
o. Prof. und Direktor des Institutes für physikalische Chemie der Universität Hamburg

Dr. H. Ulich
o. Prof. u. Direktor des Institutes für physikal. Chemie u. Elektroch. der T. H. Karlsruhe i. B.

ZWECK UND ZIEL DER SAMMLUNG:

Nach längeren Erwägungen sind Herausgeber und Verlag zu der Überzeugung gekommen, daß ein Bedürfnis nach zusammenhängenden, kurzen, kritischen und zukunftsweisenden Fortschrittsberichten auf dem Gebiet der reinen und angewandten physikalischen Chemie besteht. Monographien und Handbücher vermögen dieses Bedürfnis nicht ausreichend zu befriedigen, auch nicht Einzelabhandlungen in Zeitschriften.

In dieser neuen Sammlung von Einzelarbeiten werden Berichte aus allen Gebieten der physikalischen Chemie erscheinen, die berufene Fachleute über die Fortschritte ihres Arbeitsgebietes erstatten. Ihre Darstellungsform wird derartig sein, daß sie für weitere Kreise der chemischen und physikalischen Wissenschaft und Praxis sowie der Nachbarwissenschaften verständlich und anregend ist.

Die Bändchen erscheinen zwanglos je nach Bedarf in verschiedenem Umfang. Jedes Bändchen ist einzeln käuflich.

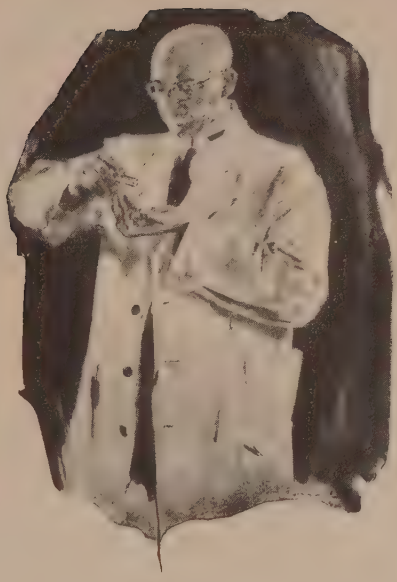
Nähere Mitteilungen folgen.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Ich hab'
sie selbst erprobt!

Auf Präparate »MERCK« ist stets Verlaß, ganz gleich ob in der Therapie oder im Labor.

CHEMISCHE FABRIK
E. MERCK
DARMSTADT



Zur Verhütung und Heilung

beruflicher Hautkrankheiten

hat sich **das hautschonende Reinigungsmittel**

SATINA

hergestellt aus Hauteiweiss und milden pflanzlichen Oelen hervorragend bewährt und verhindert den Ausfall wertvoller Arbeitskräfte.

Vorzüge: Intensiv reinigend · reizlos · schont den Säuremantel der Haut · kalkbeständig · volkswirtschaftlich von besonderer Bedeutung, da fettsparend · sehr wirtschaftlich, besonders bei Verwendung in den SATINA-Spritzflaschen oder -Spendern.

Hautschutzpräparate: SATINA-Creme und SATINA-Hautmilch
beide Präparate enthalten das Hautvitamin F

MACK

Literatur u. Auskunft durch HEINRICH MACK NACHF., ULM A. D.

Collodiumwolle

für alle technischen Zwecke
liefert in einwandfreier Beschaffenheit

Celluloidfabrik Speyer
Kirrmeier & Scherer
Speyer a. Rh.

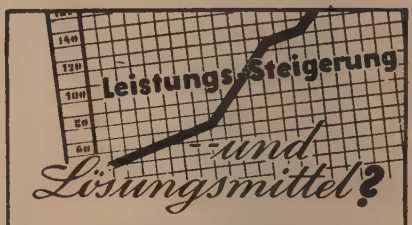
PHOTOZELLEN

ORIGINAL-PRESSLER
für alle photoelektrischen **Untersuchungen** und **Forschungsarbeiten** in der *Chemie*

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit

SPEZIALTYPEN
FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM

INFRAM GmbH
LEIPZIG C 1



Hautschädigungen durch Lösungsmittel (Benzin, Petroleum, Äther, Alkohol, Terpentin usw.) verhindern oft die erstrebte Leistungssteigerung durch den Ausfall an Arbeitsstunden.

Wirksamen Schutz gegen die meisten Lösungsmittel gewährt die Hautschutzsalbe

Blankonin

Carl Blank, Bonn/Rh., Chem.-pharm. Abtlg.

Emil Paschburg und Berthold Polack
PB 80

Gesellschaft m. b. H.

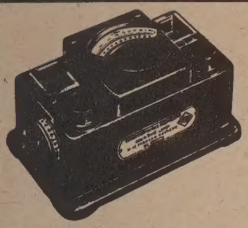
Berlin-Dahlem
Peter Lennéstraße 36
Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner
Extrakteure

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu extrahieren, einzudampfen, zu kristallisieren, zu imprägnieren, zu trocknen, dann wenden Sie sich wegen der erforderl. Apparate an uns. Unsere **Versuchsapparate** sind für **Industrie - Laboratorien** unentbehrlich.

Rührwerke für Kristalloide und Kolloide



Licht-elektrische Kolorimeter

Universal-Kolorimeter

bereits 1000fach bewährt · Völlig objektive Arbeitsweise Meßwert am Zeigerinstrument sofort ablesbar — Höchste Empfindlichkeit · Meßbereich von 0,1—100 % Absorption

Neues Modell III mit Multiflex-Galvanometer

Praktische Zusatzgeräte

Reagensglaseinsätze und Durchlaufküvette für Serienmessungen · Quecksilber- und Natriumlampe für monochromatische Messungen · Spannungsgleichhalter

Spezialausführungen:

Durchfluß-Kolorimeter, Fluoreszenz-Kolorimeter, Spektralphotometer und Eintauch-Kolorimeter

Verlangen Sie unsere neue Kolorimeterbroschüre

DR. B. LANGE

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE
Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14—18
Fernruf: 85 08 88

Eile führt oft zur Misshandlung des Materials,

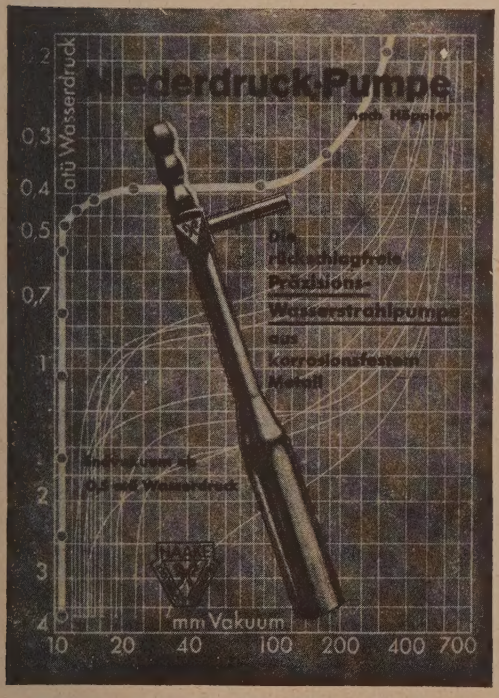
darum werden an die Güte der bei der Herstellung von Kraftwagen verwandten Materialien recht hohe Ansprüche gestellt. Die Lackfabriken verarbeiten für Autolacke vorzugsweise

Collodiumwollen und Nitrozellstoffe

Typen E 620, E 510 oder andere

zwecks Erzielung einer besonders hohen Widerstandsfähigkeit.
Diese Widerstandsfähigkeit hat sich immer wieder, auch bei anderen Gegenständen, erwiesen.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Frankfurt (Main) 20



Gebrüder Haake, Medingen bei Dresden

HELLIGE OSMOMETER

nach Dr. G. V. Schulz

zur Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe mit Molekulargewichten über 5000, wie Zellulosederivate, Stärke, Glykogen, Polystyrole, Kunststoffe, Kautschuk usw. unter Ausnutzung des verschieden hohen osmotischen Druckes in Abhängigkeit von dem Molekulargewicht der Prüfstoffe. Verlangen Sie Liste 24 os

F. HELLIGE & Co., Freiburg i. Br.

Fabrik wissenschaftlicher Apparate

KIESELGEL

das ideale Adsorptionsmittel

Unsere 5 Kieselgelsorten sind den verschiedenen Verwendungszwecken besonders angepaßt

Kieselgel Sorte A	Als Kontaktmasse und Träger von Katalysatoren, zur Raffination von Flüssigkeiten
Kieselgel Sorte Em	Zur Adsorption und Rückgewinnung von Lösemitteldämpfen, zur Gasreinigung
Kieselgel Sorte Ee	Zur Luft- und Gastrocknung, zur Feinreinigung von Gasen
Kieselgallerte	Als Grundlage für Salben und Pasten
Kieselgel feinst pulverisiert	Für sanitäre Puder und dergleichen

Für wärmeempfindliche Stoffe, Pflanzenextrakte, Organpräparate unsere bewährten

KALTLUFTTROCKENANLAGEN

nach dem Kieselgelverfahren

Spezialprospekte und Literatur sowie fachm. Beratung stehen auf Wunsch kostenlos zur Verfügung

Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld 258

Telefon 50843 Grünerweg 8